

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le titre de
Docteur-Ingénieur
par

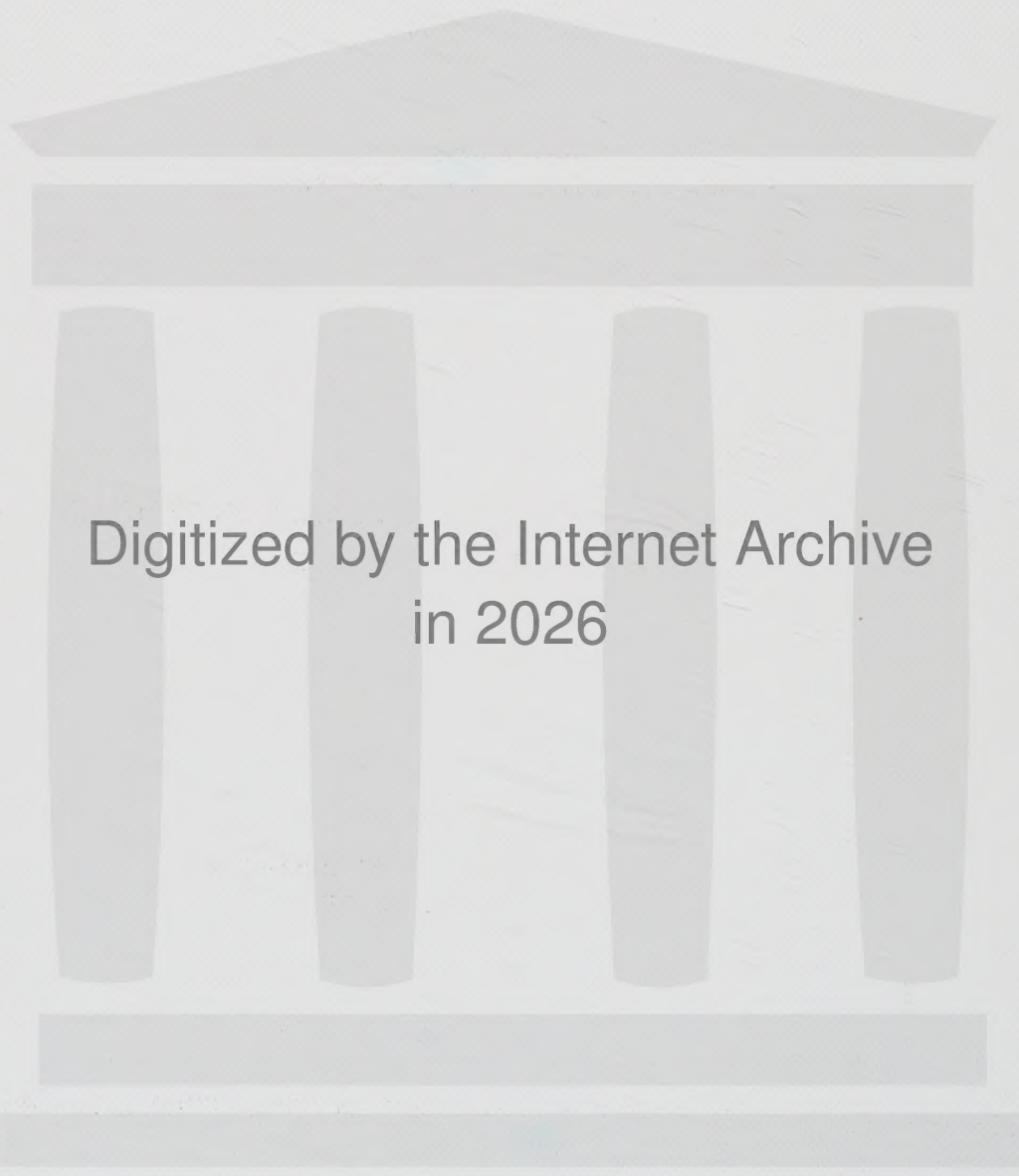
Hugo de LASA
Ingénieur - Universidad Nacional del Sur - Argentina

Première Thèse**ETUDE DES PHENOMENES DIFFUSIONNELS DANS UN REACTEUR
A TRANSPORT PNEUMATIQUE****Deuxième Thèse****TRANSFERT DE CHALEUR ENTRE UNE SURFACE ET
UN LIT FLUIDISE GAZ-SOLIDE**

SOUTENUES LE OCTOBRE 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

MM.	LE GOFF	Président
	VILLERMAUX	Examineurs
	PROST	
	GAU	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551918_0016

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le titre de
Docteur-Ingénieur
par

Hugo de LASA

Ingénieur - Universidad Nacional del Sur - Argentina

Première Thèse

**ETUDE DES PHENOMENES DIFFUSIONNELS DANS UN REACTEUR
A TRANSPORT PNEUMATIQUE**

Deuxième Thèse

**TRANSFERT DE CHALEUR ENTRE UNE SURFACE ET
UN LIT FLUIDISE GAZ-SOLIDE**

SOUTENUES LE OCTOBRE 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

MM.	LE GOFF	Président
	VILLERMAUX	Examineurs
	PROST	
	GAU	Invité



A GRACIELA

A MAMA Y PAPA

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

REPUBLICA ARGENTINA

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Centre de Cinétique Physique et Chimique du CNRS, sous la direction de Monsieur le Professeur P. LE GOFF.

Nous voulons lui exprimer ici notre gratitude pour les conseils qu'il nous a donnés pendant ces années passées dans son laboratoire et pour les moyens matériels qu'il a mis à notre disposition.

Nous remercions Mr. VILLERMAUX, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) et Mr. PROST, Maître de Conférences, Chef du Département de Génie Chimique à l'Institut Universitaire Technologique (IUT) d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de notre thèse.

Nous prions Mr. GAU, notre chef d'équipe, avec qui nous avons eu de très fructueuses discussions au cours de la préparation de cette thèse, qui a su nous encourager et nous honorer de son amitié, de trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous tenons à remercier le Gouvernement Français et la Universidad Nacional del Sur (Argentina) de l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée durant cette période si riche en expériences personnelles.

Nous remercions également les chercheurs, le personnel technique et administratif du Centre de Cinétique Physique et Chimique et tous ceux qui, par leur aide et leur chaleur humaine, ont contribué à rendre agréable notre séjour en France.

TABLE des MATIERES

	<u>Pages</u>
I - INTRODUCTION	1
II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
II.1 - Introduction	6
II.2 - Adsorption dans un bac agité	6
II.3 - Adsorption en lit mobile à contre-courant	11
II.4 - Adsorption en lit fixe	13
II.41 - Etudes mathématiques	13
II.42 - Etudes expérimentales	17
II.5 - Décomposition catalytique de l'ozone	17
III - ETUDE THEORIQUE	20
III.1 - Un modèle d'adsorption en transport pneumatique	21
III.2 - Influence de la forme géométrique	25
III.3 - Influence de la dispersion granulométrique	29
III.4 - Représentation du phénomène d'adsorption dans les particules par une équation cinétique	31
III.5 - Représentation du phénomène d'adsorption en lit mobile par une équation cinétique	34
IV - TECHNIQUE EXPERIMENTALE	36
IV.1 - Introduction	37
IV.2 - Lit fixe	37
IV.21 - Appareillage	37
IV.22 - Mesures	38
IV.23 - Modifications effectuées à l'appareillage	38
IV.24 - Mode opératoire	38
IV.3 - Transport pneumatique	39
IV.31 - Appareillage	39
IV.32 - Mesures	40
IV.33 - Principe des expériences effectuées en transport pneumatique	41
IV.34 - Mode opératoire	42
IV.35 - Caractéristiques du solide utilisé dans les expériences	42
V - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	44
V.1 - Analyse des résultats obtenus en lit fixe	45
V.11 - Introduction	45
V.12 - Cinétique d'adsorption de l'ozone sur un support poreux	45
- Isotherme d'adsorption	45
- Détermination de la diffusivité effective	45
- Influence de la dispersion axiale	47
- Comparaison des résultats obtenus avec trois tailles de particules	48

V.13 - Cinétique de décomposition hétérogène de l'ozone en lit fixe	50
V.2 - Analyse des résultats obtenus en lit transporté	52
5.21 - Adsorption en transport pneumatique	52
5.22 - Décomposition catalytique de l'ozone en transport pneumatique	57
VI - CONCLUSION	61
NOMENCLATURE	
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXES	
TABLEAUX	
FIGURES	

- Chapitre 1 -

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, le réacteur à transport pneumatique a fait son apparition en tant que réacteur industriel (G2), (B4).

Ce type de réacteur présente une série d'avantages par rapport au réacteur à lit fluidisé. Différents auteurs ont reconnu que ce dernier présentait un certain nombre d'inconvénients, par exemple :

- court-circuitage de la zone réactionnelle par les bulles,
- mélangeage du solide : ceci constitue un inconvénient quand le solide est le produit fabriqué,
- mélangeage important du gaz,
- extrapolation difficile des résultats obtenus en unité pilote.

Par contre, les réacteurs à transport pneumatique dans les conditions d'opération habituelles - concentration en solide inférieure à 5-6 %, vitesse du gaz allant jusqu'à 30 m/s - présentent les caractéristiques suivantes :

- écoulement piston pour le gaz et le solide, permettant un contrôle précis du temps de séjour de la phase gazeuse et de la phase solide,
- pas de court-circuitage de la zone réactionnelle par les bulles,
- distribution homogène des particules solides dans la phase gazeuse,
- contrôle efficace de la température dans le cas des réactions exothermiques dû au fait que, les grains transportés évacuent la chaleur de réaction grâce à leur grande capacité calorifique.

Néanmoins, on a reconnu que le réacteur à transport présente quelques inconvénients, soit :

- abrasion assez forte du solide,
- faible concentration du solide dans la colonne.

Pour éliminer ces inconvénients nous avons envisagé l'étude d'un réacteur opérant à une vitesse relativement faible (jusqu'à 10 m/s) et à une concentration de solide relativement élevée (jusqu'à 20 %).

Dans ces conditions il se présente cependant certains problèmes nouveaux dus à l'apparition d'agrégats de solide qui se forment et se détruisent très rapidement.

De nouveaux travaux s'imposeraient donc, pour caractériser le réacteur à transport dans ce domaine de conditions expérimentales, c'est-à-dire :

- au point de vue hydrodynamique : étude du gradient de pression, de la vitesse de glissement, et des régimes d'écoulement, en fonction de la vitesse du gaz, de la concentration en solide, de la taille et la nature des particules.
- au point de vue du réacteur lui-même : évaluation de l'influence des agrégats de solide sur le rendement du réacteur, étude des améliorations apportées aux coefficients de transfert de chaleur "paroi du tube - lit transporté".

Deux études ont été réalisées dans notre laboratoire sur les aspects hydrodynamiques de ce réacteur.

Mr. M.A. SOLAR BAEZA (S3) a étudié notamment la zone d'accélération des particules et l'influence du régime pulsé sur les agglomérats. Le travail de Mr. Y. YOUSFI (Y2), qui est actuellement en cours, représente une analyse des régimes d'écoulement, des gradients de pression dans la colonne, de la vitesse relative des deux phases et des coefficients de transfert de chaleur.

L'objectif de notre travail est l'évaluation de l'influence des agglomérats sur les performances du réacteur.

Notre étude a été effectuée en tenant compte des conditions industrielles où le réacteur à transport serait utilisé le plus fréquemment.

Dans l'industrie, on serait, croyons nous, conduit à choisir un réacteur relativement long, d'une hauteur voisine ou supérieure à 20 mètres, car :

- le prix de la tour ne varie pas beaucoup avec sa hauteur,
- l'abrasion qui est importante dans la zone d'accélération (1,5 m de hauteur environ) et dans le cyclone, n'est pas proportionnelle à la hauteur ; il en est de même, bien qu'à un degré moindre en ce qui concerne la perte de charge.

Pour les raisons énumérées, la hauteur de la colonne serait de 20 m, c'est-à-dire que le temps de séjour du gaz serait de l'ordre de 10 secondes et que par conséquent les profils de concentration seraient relativement peu abrupts.

Une autre caractéristique du réacteur à transport, tel que nous l'avons envisagé, c'est-à-dire pour des applications à des réactions exothermiques, serait le grand rapport hauteur/diamètre : un tube de 20 m de hauteur aurait dans tous les cas, un diamètre inférieur à 10 cm. L'unité industrielle serait constituée par plusieurs tubes de ce même diamètre, en parallèle.

Ceci fait prévoir que l'influence des agglomérats de solide, qui se forment et se détruisent très rapidement est faible et le comportement du réacteur se rapproche du modèle piston, sans ségrégation. C'est pourquoi, nous nous sommes orientés vers la vérification globale du comportement du réacteur par l'adsorption et la décomposition catalytique de l'ozone, plutôt que vers la détermination précise des temps de séjour et des temps de contact en vue de caractériser quantitativement le degré de ségrégation.

Pour effectuer cette vérification il fallait trouver un test suffisamment sévère, à l'échelle du laboratoire, pour qu'il soit représentatif des conditions de fonctionnement du réacteur industriel.

Du fait que le but de notre étude n'était pas cependant de réaliser un test dans des conditions beaucoup plus sévères que ces conditions industrielles, nous avons considéré qu'une réaction d'ordre un et du type A → P dont la vitesse permettrait d'obtenir un taux de conversion de 99,99 % en 10 secondes pouvait constituer ce test.

L'étude bibliographique nous a permis de constater que la décomposition

catalytique de l'ozone utilisée à plusieurs reprises pour étudier l'efficacité des réacteurs fluidisés, pouvait être la réaction chimique "test" adéquate.

En effet, elle présente des avantages tels que :

- cinétique d'ordre un,
- condition isotherme de fonctionnement, car on peut effectuer la réaction à faible teneur d'ozone (dosage précis à faible concentration).

D'autre part, nous avons constaté expérimentalement, que l'ozone s'adsorbe sur un support de silicagel macroporeux.

Cela nous a permis d'utiliser, soit l'adsorption soit la décomposition catalytique pour évaluer l'influence de la ségrégation dans les performances du réacteur.

Si on effectue l'adsorption ou la réaction dans une colonne à transport, il apparaît, tout le long de la colonne, un profil décroissant de concentration. Ce profil est fonction de l'importance relative des différents phénomènes diffusionnels.

Pour interpréter nos expériences nous avons été amenés à effectuer une étude théorique des phénomènes diffusionnels dans des particules poreuses.

Nous avons tout d'abord, dérivé une solution analytique pour l'adsorption en lit transporté (nous l'appellerons solution n° 1) qui est la même que pour le cas du bac agité, mais avec un paramètre différent. Ce paramètre tient compte de la différence de vitesse entre les deux phases se déplaçant à co-courant.

Nous avons ensuite montré par des considérations dans le domaine de Laplace, que l'aire spécifique moyenne "pondérée" représente bien le comportement d'un échantillon solide ayant des particules de forme et de taille différentes.

Finalement nous avons déduit un modèle "cinétique" qui donne la vitesse d'adsorption dans les particules en fonction de la composition moyenne de chacune des deux phases.

L'expression intégrée du modèle cinétique a l'avantage d'être précise et simple par rapport à la solution n° 1.

Ces trois études théoriques nous ont permis d'effectuer l'analyse de nos expériences d'adsorption de manière simple.

L'ensemble de résultats obtenus dans la colonne à transport soit avec adsorption soit avec réaction montre, comme nous le verrons dans ce qui suit, que la ségrégation joue un rôle négligeable sur les performances du réacteur à transport pneumatique.

- Chapitre II -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 - INTRODUCTION

L'adsorption d'un adsorbat par des grains poreux a été étudiée par de nombreux auteurs tant au point de vue mathématique qu'au point de vue expérimental.

Afin d'appliquer ces études à l'adsorption dans un réacteur à transport pneumatique, nous n'avons retenu que les publications correspondant aux cas suivants :

- . bac agité
- . lit mobile à contre-courant
- . lit fixe avec courbe de perçage

L'adsorption d'ozone sur support solide n'avait pas été étudiée jusqu'ici; par contre, la décomposition catalytique de l'ozone sur support poreux imprégné a été l'objet de plusieurs travaux.

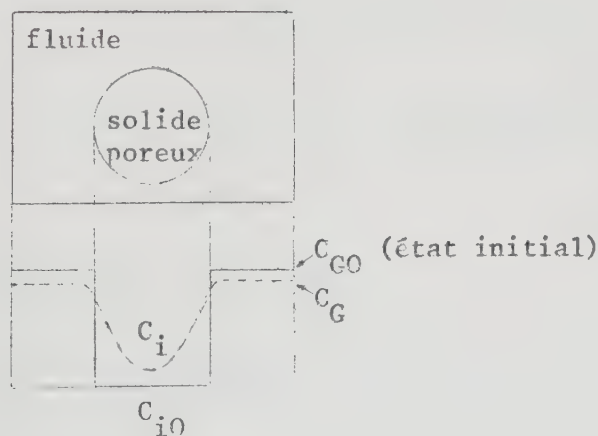
II.2 - ADSORPTION DANS UN BAC AGITE

Si on plonge des particules poreuses dans un bac parfaitement agité, il y a épuisement de la concentration du fluide en adsorbat en fonction du temps. La forme du profil de concentration qui en résulte, dépend en général des facteurs suivants :

- a) résistance à la diffusion dans le volume et à la surface des pores,
- b) résistance à la diffusion à travers le film qui entoure chaque particule,
- c) vitesse d'adsorption sur la surface du solide.

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux solutions analytiques des modèles avec freinage par la diffusion du type (a) et avec isotherme linéaire d'adsorption. Nous avons considéré ainsi, que la vitesse d'adsorption sur la surface était infiniment rapide et que le freinage dans le film était négligeable.

Un bilan de matière dans le bac, dont nous montrons le schéma ci-après, pendant un intervalle différentiel de temps, nous donne le système d'équations suivant (pour des particules solides sphériques).



- Bilan de matière dans le fluide

$$-\frac{dC_G}{dt} = \frac{3}{R} \frac{(1-\epsilon)K\rho_p}{\epsilon} \cdot D'_E \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (1)$$

- Bilan de matière dans une tranche de particule solide

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D'_E \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] \quad (2)$$

Le raisonnement qui conduit à ces équations est très classique. Nous ne le reproduisons pas ici. Il est d'ailleurs très analogue à celui que nous exposons en détail au paragraphe III.1 pour le transport pneumatique.

- Conditions aux limites

$$\underline{\text{GAZ}} \quad t = 0 \quad C_G = C_{G0} \quad (3)$$

$$\underline{\text{SOLIDE}} \quad t = 0 \quad C_i = 0 \quad (4)$$

$$t > 0, r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

$$t > 0, r = R \quad C_G = C_i \quad (6)$$

avec

C_G : concentration de l'élément adsorbable dans le gaz (mol/cm³)

C_{G0} : concentration de l'élément adsorbable dans le gaz au temps $t = 0$ (mol/cm³)

C_i : concentration de l'élément adsorbable dans le volume des pores (mol/cm³)

C_{i0} : concentration de l'élément adsorbable dans les pores, au temps $t=0$ (mol/cm³)

$(1-\epsilon)$: concentration du solide (cm³/cm³)

K : constante d'équilibre (cm³/gr)

ρ_p : densité apparente d'une particule poreuse (gr/cm³)

R : rayon de la particule (cm)

D'_E : diffusivité effective de l'élément adsorbable dans le solide $D'_E = \frac{\beta D_E}{K\rho_p}$ (cm²/s)

Le système d'équations (1) et (2), avec les conditions aux limites (3), (4) (5) et (6), a été résolu par MARCH et WEAVER (M1) : leur méthode consiste à ramener le problème à la résolution d'une équation intégrale.

Pour cela, la méthode exige qu'une solution analytique soit possible pour le cas de l'adsorption dans un solide poreux avec une concentration constante à la périphérie :

$$t = 0 \quad C_G = 0 \quad (7)$$

$$t > 0 \quad C_G = C_{G0} \quad (7')$$

D'autre part, quand la concentration est variable à la périphérie, la

concentration à l'intérieur du solide C_p est donnée par le théorème de Duhamel:

$$C_p = C_{pc} + \int_0^t \frac{dC_G}{d\lambda} C_{pc}(r, t-\lambda) d\lambda \quad (8)$$

où λ est la variable d'intégration.

Nous rappelons que la relation entre C_p et C_i est donnée par:

$$C_p = Kp_p C_i \quad (9)$$

puisque nous avons supposé que l'équilibre d'adsorption est atteint instantanément.

D'autre part, en tenant compte de la relation :

$$\frac{1}{\alpha} (C_G - C_{GO}) = - \frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} C_p dV_p \quad (10)$$

et en portant (8) en (10), il vient :

$$\frac{C_G}{\alpha} + (C_{pc})_m + \int_0^t \frac{dC_G}{d\lambda} (C_{pc})_m(t-\lambda) d\lambda = \frac{C_{GO}}{\alpha} \quad (11)$$

Pour résoudre (11) il est nécessaire de connaître $(C_{pc})_m$.

MA et EVANS (12) ont utilisé cette méthode pour résoudre le système différentiel dans le cas de formes géométriques différentes. Ils ont montré que, en représentant les différentes solutions analytiques en fonction de l'aire spécifique les courbes ainsi obtenues étaient très voisines. Le fait que ces courbes coïncident particulièrement au début de l'adsorption, leur a permis d'en conclure qu'à ce moment-là les effets de la forme géométrique sont très faibles.

D'autre part, PATERSON (P1), BERTHIER (B1), CARSLAW et JAEGER (C1) obtiennent également la solution analytique au moyen de la transformée de Laplace.

Les solutions pour la plaque plane infinie, le cylindre infini et la sphère sont les suivantes, étant fonction de :

$$\Theta_G = \frac{C_G}{C_{GO}} ; \quad B = \frac{\epsilon}{Kp_p(1-\epsilon)} \quad (12)$$

- Plaque plane infinie

$$\Theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_{K=1}^{\infty} \frac{2B \exp(-\alpha_K^2 \tau_p)}{(1+B)+B \frac{\alpha_K^2}{\alpha_K^2}} \quad (13)$$

$$\tau_p \text{ étant } \tau_p = \frac{D_E t}{X^2} \quad (13')$$

et les α_K étant les racines non nulles de :

$$\alpha_K \cotg(\alpha_K) + \frac{1}{B} = 0 \quad (13'')$$

- Cylindre infini

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_{K=1}^{\infty} \frac{4B \exp(-\alpha_K^2 \tau_c)}{4(1+B) + B^2 \alpha_K^2} \quad (14)$$

$$\tau_c \text{ étant } \tau_c = \frac{D_E^2 t}{R^2} \quad (14')$$

et les α_K étant les racines non nulles de

$$\alpha_K J_0(\alpha_K) + \frac{2}{B} J_1(\alpha_K) = 0 \quad (14'')$$

- Sphère

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_{K=1}^{\infty} \frac{6B \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{9(1+B) + B^2 \alpha_K^2} \quad (15)$$

$$\tau_s \text{ étant } \tau_s = \frac{D_E^2 t}{R^2} \quad (15')$$

et les α_K étant les racines non nulles de

$$\alpha_K \cotg(\alpha_K) - \left(1 + \frac{B\alpha_K^2}{3}\right) = 0 \quad (15'')$$

La transformation de Laplace a notamment l'avantage de permettre le calcul du profil de concentration dans le fluide, sans se préoccuper du profil à l'intérieur des particules.

D'autre part, les séries (13), (14), (15) convergent assez vite pour les cas où $\tau_s > 0,1$, $\tau_c > 0,15$, $\tau_p > 0,4$.

BERTHIER (B1) a donc pu utiliser une approximation qui consiste à représenter la série seulement avec le premier terme.

Cependant la convergence de la série est beaucoup moins rapide pour les faibles valeurs du temps réduit.

Au lieu d'approcher les solutions (13), (14) et (15) par un nombre limité de termes de la série, CARMAN et HALL (C2) préfèrent utiliser les trois expressions suivantes qui sont de bonnes approximations pour les faibles valeurs du temps :

- Plaque plane infinie

$$\theta_G = \exp\left(-\frac{\tau_p}{B}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\tau_p}}{B}\right) \quad (16)$$

- Cylindre infini

$$\theta_G = \frac{A_3}{A_3 + A_4} \exp\left[\frac{4A_3^2 \tau_c}{B^2}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{2A_3 \sqrt{\tau_c}}{B}\right] + \frac{A_4}{A_3 + A_4} \exp\left[\frac{4A_4^2 \tau_c}{B^2}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{-2A_4 \sqrt{\tau_c}}{B}\right] \quad (17)$$

avec

$$A_3 = 0,5 \left[(1+B)^{1/2} + 1 \right] \quad (17')$$

$$\text{et } A_4 = A_3 - 1 \quad (17'')$$

- Sphère

$$\theta_G = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \exp \left[\frac{9A_1^2 \tau_s}{B^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{3A_1 \sqrt{\tau_s}}{B} \right] + \frac{A_2}{A_1 + A_2} \exp \left[\frac{9A_2^2 \tau_s}{B^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{3A_2 \sqrt{\tau_s}}{B} \right] \quad (18)$$

avec

$$A_1 = 0,5 \left[\left(1 + \frac{4}{3} B \right)^{1/2} + 1 \right] \quad (18')$$

$$\text{et } A_2 = A_1 - 1 \quad (18'')$$

Ces expressions dérivent d'une simplification effectuée dans le domaine de Laplace (Annexe n° 3).

D'autre part, GLUECKAUF (G1) a proposé un modèle dit "cinétique" correspondant à l'équation suivante

$$\frac{d(C_p)_m}{d\tau_s} = k((C_p)_{r=R} - (C_p)_m) \quad \text{où } k = 15 \quad (19)$$

Ce modèle consiste à remplacer le profil de concentration à l'intérieur d'une particule par une certaine concentration moyenne $(C_p)_m$.

En tenant compte de l'expression du bilan de matière suivant :

$$(C_p)_m = \frac{\epsilon u_G (C_{G0} - C_G)}{u_p (1 - \epsilon)}$$

nous pouvons intégrer (19) et obtenir ainsi :

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \frac{1}{1+B} \exp \left(-15 \tau_s \left(\frac{1+B}{B} \right) \right) \quad (20)$$

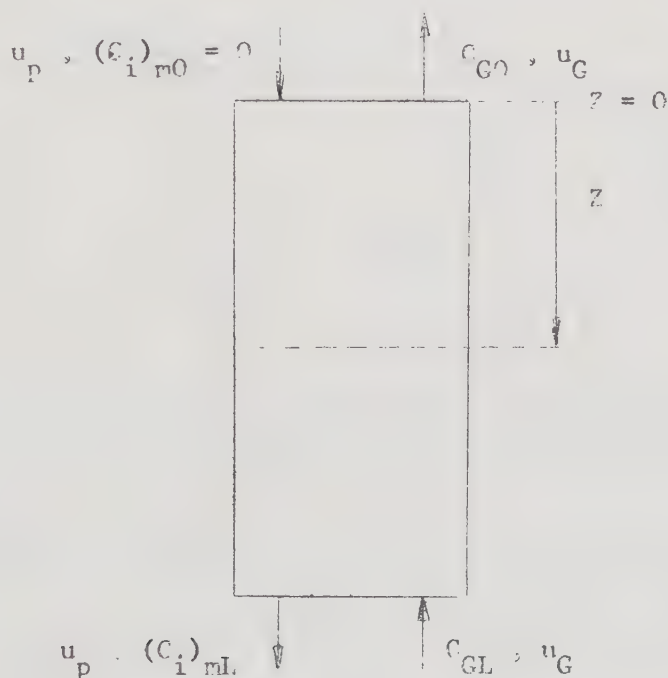
JURY (J2) a montré que l'expression de GLUECKAUF (19) revient à considérer que dans le domaine de Laplace, l'expression $\frac{\operatorname{th}(\sqrt{s_s})}{\sqrt{s_s}}$ est voisine de 1, ce qui est vrai pour les faibles valeurs de s_s (variable de la transformation de Laplace) et par conséquent pour les grandes valeurs du temps dans le domaine réel.

MILLER et CLUMP (M4) qui ont étudié l'adsorption du phénol en charbon actif montrent que le "modèle cinétique" (19) représente bien les résultats expérimentaux en bac agité, pour des valeurs de $\tau_s > 0.1$, c'est-à-dire près de l'équilibre.

II.3 - ADSORPTION EN LIT MOBILE A CONTRE-COURANT

Un lit mobile à contre-courant est constitué par un débit gazeux ascendant et par un flux de particules solides qui descendent.

Si le solide est poreux et adsorbant et si le gaz contient un traceur adsorbable, il s'établit, en régime permanent, un profil de concentration dans la colonne.



La forme du profil de concentration qui en résulte, dépend, en général, des facteurs suivants:

- a) résistance à la diffusion dans le volume et la surface de pores
- b) résistance à la diffusion à travers le film qui entoure chaque particule
- c) vitesse d'adsorption sur la surface du solide
- d) dispersion axiale du gaz et état de ségrégation du solide.

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux solutions analytiques des modèles avec freinage a) et b) et avec isotherme linéaire d'adsorption.

Un bilan de matière dans une tranche différentielle de la colonne nous donne le système d'équations suivant (pour des particules solides sphériques)

- Bilan de matière dans le fluide

$$u_G \frac{dC_G}{dz} = \frac{3K_D P}{R} \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} D'_E \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (21)$$

- Bilan de matière dans une tranche d'une particule solide

$$u_P \frac{\partial C_i}{\partial Z} = D'_E \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] \quad (22)$$

- Conditions aux limites

$$Z = L \quad C_G = C_{GL} \quad (C_i)_m = (C_i)_{mL} \quad (23)$$

$$Z = 0 \quad C_G = C_{G0} \quad (C_i)_{m0} = 0 \quad (24)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (25)$$

$$r = R \quad C_G = C_i \quad (26)$$

MUNRO et AMUNDSON (M3) ont étudié le transfert de chaleur dans un lit mobile, avec freinages à la périphérie et à l'intérieur des particules. Ils ont résolu le système différentiel au moyen de la méthode de Laplace.

KASTEN et AMUNDSON (K1) ont repris les solutions de MUNRO et AMUNDSON (M3) pour traiter le cas du transfert de matière dans le lit mobile.

La solution analytique que nous appelons "Solution n° 4" est la suivante

$$B < 1$$

$$\theta_G = 1 - 6B \sum_{K=1}^{\infty} \frac{1 - \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{B^2 \alpha_K^2 (\nu-1) + 9B - (\nu \alpha_K^2 B + 3)^2} - \frac{6B [1 - \exp(\alpha_R^2 \tau_s)]}{B^2 \alpha_R^2 (1-\nu) + 9B - (3 - B \alpha_R^2 \nu)^2} \quad (27)$$

Les α_K étant les racines imaginaires de

$$\alpha_K \cotg(\alpha_K) - \frac{3 + B \alpha_K^2 (\nu-1)}{3 + B \nu \alpha_K^2} = 0 \quad (27')$$

et α_R étant la racine réelle de

$$\alpha_R \coth(\alpha_R) - \frac{3 + B \alpha_R^2 (1-\nu)}{3 - B \alpha_R^2 \nu} = 0 \quad (27'')$$

$$B > 1$$

$$\theta_G = 1 - 6B \sum_{K=1}^{\infty} \frac{1 - \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{B^2 \alpha_K^2 (\nu-1) + 9B - (\nu \alpha_K^2 B + 3)^2} \quad (28)$$

Les α_K étant les racines de (27')

$$B = 1$$

$$\theta_G = 1 + \frac{15 \tau_s}{1+5 \nu} + 6 \sum_{K=1}^{\infty} \frac{1 - \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{\alpha_K^2 [1 + \nu(5 + \alpha_K^2 \nu)]} \quad (29)$$

Les α_K étant les racines de (27')

En outre, nous pouvons dériver la solution analytique pour le cas d'un freinage nul à la périphérie des particules, en posant $\nu = 0$.

Si on compare (27) et (28), on remarque que pour le cas où $B < 1$ il apparaît un terme supplémentaire qui correspond à la racine réelle de (27'').

Récemment YOON et KUNII (Y1) ont étudié un lit mobile dans le cas où il n'existe qu'un freinage à la périphérie des particules. La solution analytique obtenue est la suivante :

$$C_G = \frac{1 - \exp(\alpha' Z)}{1 - \exp(\alpha' L)} C_{GL} + \frac{\exp(\alpha' Z) - \exp(\alpha' L)}{1 - \exp(\alpha' L)} C_{GO} \quad (30)$$

$$\text{avec } \alpha' = \frac{3k_G}{R K u_p \rho_p} \frac{1-B}{B} \quad (30')$$

II.4 - ADSORPTION EN LIT FIXE

II.41 - ETUDES MATHÉMATIQUES

Différents auteurs ont étudié l'adsorption d'un gaz ou d'un liquide sur un solide poreux en lit fixe.

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux différentes solutions analytiques du système d'équations différentielles qui en résulte, pour le cas d'un front de perçage.

Si à l'entrée d'un lit fixe, constitué par des particules d'adsorbant, on introduit un échelon de concentration de l'élément adsorbable, celui-ci aura à la sortie, un retard et une dispersion.

La dispersion du front dépend, en général, de l'importance relative des différents mécanismes diffusionnels : a) dispersion axiale dans le lit b) diffusion dans le volume et la surface des pores c) diffusion à travers le film qui entoure chaque particule d) vitesse d'adsorption sur la surface du solide.

Un bilan de matière dans une tranche différentielle du lit nous donne le système d'équations qui suit :

- Bilan de matière dans le gaz

$$\frac{(D_{ax})_G}{\epsilon} \frac{\partial^2 C_G}{\partial Z^2} - u_G \frac{\partial C_G}{\partial Z} - \frac{\partial C_G}{\partial t} - \frac{3}{R} \beta \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0 \quad (31)$$

- Bilan de matière dans une tranche d'une particule solide

$$\beta D_E \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] - \beta \frac{\partial C_i}{\partial t} - \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (32)$$

avec : $\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ads} \left[C_i - \frac{q}{K} \right]$ pour le cas d'une isotherme linéaire d'adsorption ;
où k_{ads} est la constante de vitesse d'adsorption.

- Conditions aux limites

Externe

$$\beta D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_G (C_G - (C_i)_{r=R}) \quad (33)$$

Internes

$$r = 0 \quad t > 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (34)$$

$$r > 0 \quad t = 0 \quad C_i = 0 \quad (35)$$

$$Z > 0 \quad t = 0 \quad C_i = 0 \quad (36)$$

$$Z = 0 \quad t > 0 \quad C_G = C_{G0} \quad (37)$$

ROSEN (R1) a proposé une solution rigoureuse du système différentiel dans le cas d'une isotherme linéaire, avec freinages au transfert de matière dans le film et à l'intérieur des particules solides (diffusion dans les pores).

L'équation (31) devient, dans ces conditions :

$$- u_G \frac{\partial C_G}{\partial Z} - \frac{3}{R} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \beta D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0 \quad (38)$$

Par le théorème de DUHAMEL (C1) et la transformée de Laplace, ROSEN obtient une équation différentielle ordinaire facilement intégrable

$$\frac{d\bar{C}_G}{dZ} = - \left[\frac{\alpha Y_D}{u_G (1 + R_G Y_D)} \right] \cdot \bar{C}_G \quad (39)$$

$$Y_D \text{ étant } Y_D = \frac{6D_E'K}{R^2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s_s}{s_s + D_E' \left[\frac{n\pi}{R^2} \right]} \quad (39')$$

et $\bar{C}_G$ étant fonction de s_s et de Z .

En intégrant l'équation (39) et avec la transformée de (37) on obtient :

$$\frac{\bar{C}_G}{C_{G0}} = \frac{1}{s_s} \exp \left[- \frac{Y_D Z \alpha}{u_G (1 + R_G Y_D)} \right] \quad (40)$$

La transformée inverse de cette expression donne la solution du système différentiel en fonction d'une intégrale semi-infinie :

$$\theta_G = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp \left[- \gamma H_1(\lambda, \nu) \right] \sin \left[y \lambda^2 - \gamma H_2(\lambda, \nu) \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (41)$$

où λ est la variable d'intégration

γ , ν , y sont des paramètres sans dimension définis comme suit :

$$\gamma = \frac{3\alpha D_E' K_p Z}{R^2 u_G} ; \quad y = \frac{2D_E'(t - (Z/u_G))}{R^2} ; \quad \nu = \frac{3D_E' K_p R_G}{R^2} \quad (42)$$

et

$$H_1 = \frac{H_{D1}^2 + \nu(H_{D1}^2 + H_{D2}^2)}{(1 + \nu H_{D1})^2 + (\nu H_{D2})^2}$$

$$H_2 = \frac{H_{D2}}{(1 + \nu H_{D1})^2 + (\nu H_{D2})^2} \quad (42')$$

avec

$$H_{D1} = \left[\frac{\lambda [\operatorname{sh}(2\lambda) + \sin(2\lambda)]}{[\operatorname{ch}(2\lambda) - \cos(2\lambda)]} \right] - 1$$

$$H_{D2} = \frac{\lambda [\operatorname{sh}(2\lambda) - \sin(2\lambda)]}{[\operatorname{ch}(2\lambda) - \cos(2\lambda)]} \quad (42'')$$

Dans le cas particulier où la résistance au transfert de matière à travers le film qui entoure chaque particule est négligeable, on obtient la solution

$$\theta_G = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp \left[- \gamma H_1(\lambda) \right] \sin \left[y \lambda^2 - \gamma H_2(\lambda) \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (43)$$

D'autre part, pour $\gamma \geq 50$ et $\nu \leq 0.01$, ROSEN propose une solution asymptotique, valable pour des colonnes longues.

$$\theta_G = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1,5y - \gamma}{0,895\sqrt{\gamma}} \right] \right] \quad (44)$$

De même ROSEN (R2) a présenté une évaluation numérique de la solution (41) en tenant compte du fait que la fonction à intégrer tend vers zéro au fur et à mesure que λ croît, λ étant la variable d'intégration.

Il a donc transformé l'intégrale semi-infinie (43) en intégrale définie et évalué l'erreur due à cette approximation.

Après ROSEN, un certain nombre d'auteurs ont cherché une solution plus complète qui tiendrait compte d'autres phénomènes diffusionnels.

MASAMUNE et SMITH (M5) présentent une solution du type Rosen avec trois résistances du type b), c), d), fonction de quatre paramètres sans dimension :

γ déjà défini en (42) ; v défini en (42) ;

$$h = R \left[\frac{k_{ads} \rho_p}{D'_E} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad y' = \frac{k_{ads}}{K} \left(t - \frac{z}{u_G} \right) \quad (45)$$

Ils arrivent à la solution analytique au moyen d'une double transformée de Laplace, de la résolution de l'équation différentielle ordinaire qui en résulte et d'une double antitransformée :

$$\theta_G = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp[-\gamma H_1] \sin[y' \lambda^2 - \gamma H_2] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (46)$$

avec H_1 et H_2 déjà définis en (42'), fonctions de H_{D1} et H_{D2}

Dans ce cas

$$H_{D1} = \frac{\phi_1 \sin(2\phi_1) + \phi_2 \operatorname{sh}(2\phi_2)}{\operatorname{ch}(2\phi_2) - \cos(2\phi_1)} - 1$$

et

$$H_{D2} = \frac{\phi_2 \sin(2\phi_1) - \phi_1 \operatorname{sh}(2\phi_2)}{\operatorname{ch}(2\phi_2) - \cos(2\phi_1)} \quad (47)$$

avec

$$\phi_1 = -h\lambda \left[2(\lambda^4 + 1) (\sqrt{\lambda^4 + 1} + \lambda^2) \right]^{-1/2}$$

et

$$\phi_2 = h\lambda \left[2(\lambda^4 + 1) (\sqrt{\lambda^4 + 1} - \lambda^2) \right]^{-1/2} \quad (47')$$

MASAMUNE et SMITH (M6) ont traité également les différents cas particuliers de la solution générale (46) : a') freinages dus à la diffusion dans les pores du solide et à l'adsorption en surface b') freinage dû à la diffusion externe et à l'adsorption en surface c') diffusion externe d') adsorption en surface.

Par ailleurs BAFCOCK R., GREEN D., PERRY R. (32) ont réalisé une étude théorique du régime transitoire en lit fixe avec résistances types a), b), c).

La solution analytique du système différentiel est la suivante, avec H_1 , H_2 définis en (42') et H_{D1} , H_{D2} définis en (42'')

$$\theta_G = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp \left\{ - \left[\gamma H_1 + \frac{Z(D_{ax})_G}{u_G^3} \frac{D_E'}{R^2} (4\lambda^4 + 12\alpha\lambda^2 H_2 K + 9\alpha^2 K^2 (H_2^2 - H_1^2)) \right] \right\} \times \\ \times \sin \left[\gamma \lambda^2 - \gamma H_2 + \frac{Z(D_{ax})_G}{u_G^3} \frac{D_E'}{R^2} \left[12\alpha\lambda^2 K H_1 + 18\alpha^2 H_1 H_2 K^2 \right] \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (48)$$

Nous pouvons voir en (48) que l'influence du terme qui tiendrait compte de l'effet de la dispersion axiale sur le front, dépend du facteur $(D_E'/R^2)^2$.

Donc, pour des particules assez grosses et pour une diffusivité affective assez faible l'effet de la dispersion axiale peut devenir négligeable.

II.42 - ETUDES EXPERIMENTALES

MASAMUNE et SMITH (M8) (M7) ont effectué deux études expérimentales dans lesquelles ils déterminent, soit la constante d'adsorption et la diffusivité effective (M8), soit simplement la diffusivité effective, (M7) par l'analyse des courbes expérimentales au moyen des équations mentionnées plus haut (41) (46).

D'autre part, SCHNEIDER et SMITH (S1) ont utilisé la solution analytique proposée par MASAMUNE et SMITH (M5) avec freinages de type (b), (c), (d).

La méthode qui consiste à comparer les courbes expérimentales avec les courbes théoriques n'est plus satisfaisante dans ce cas-là, car plusieurs groupes de 3 constantes peuvent satisfaire simultanément les résultats expérimentaux.

Ils montrent que ces 3 paramètres peuvent être obtenus plus sûrement, par l'analyse des pics chromatographiques et que les résultats obtenus ainsi permettent de bien représenter les courbes de perçage.

II.5 - DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'OZONE

Dans ce paragraphe nous allons présenter les études qui ont été effectuées sur la cinétique de décomposition catalytique de l'ozone, les avantages et les inconvénients de son utilisation dans l'étude de réacteurs gaz-solide.

Nous pouvons dire d'abord, que la décomposition hétérogène de l'ozone se produit sur divers oxydes métalliques tel qu'il a été montré par SCHWAB et HARTMANN (S4). Cependant, l'oxyde le plus fréquemment utilisé est l'oxyde ferrique soit sur des supports non-poreux - sable par exemple -, soit sur des supports poreux - silicagel, catalyseur de cracking -.

En ce qui concerne la détermination de la cinétique de décomposition de l'ozone sur oxyde ferrique, FRYE, LAKE, ECKSTROM (F1), HOVMAND, DAVIDSON (H1) KOBAYASHI (K2) ont montré que celle-ci est une réaction d'ordre un, par rapport

à la concentration d'ozone

$$r_A = k C_G \quad (49)$$

D'autre part, l'ozone peut être dosé facilement dans l'ultraviolet ($\lambda = 2535 \text{ \AA}$) à faible concentration (50 à 700 ppm). La réaction à faible teneur d'ozone est pratiquement isotherme et l'augmentation de volume est négligeable.

C'est à cause des avantages mentionnés ci-dessus, que la décomposition hétérogène de l'ozone a été choisie comme réaction test pour l'étude de réacteurs gaz-solide.

Nous avons trouvé plusieurs exemples de son emploi, bien que les particules solides utilisées et leur activité catalytique soit différente dans chaque cas. En effet, ROSE (R3) a travaillé avec du sable dont la constante d'activité catalytique est $k = 1,0 \text{ cm}^3/\text{gr.s}$, HOVMAND, DAVIDSON avec du sable dont $k = 1,0 \text{ cm}^3/\text{gr.s}$, ORCUTT, DAVIDSON, PIGFORD (91) avec un catalyseur de cracking imprégné d'oxyde ferrique dont $k = 298 \text{ cm}^3/\text{gr.s}$, VOLPICELLI (VI) avec fragments de porcelaine poreuse imprégnée d'oxyde ferrique, dont $k = 33,6 \text{ cm}^3/\text{gr.s}$.

Cependant, les différents auteurs qui ont utilisé la réaction de décomposition de l'ozone sont en accord pour reconnaître que ce système présente certains inconvénients, par exemple :

a) la teneur en humidité du gaz porteur de l'ozone, a une influence très nette sur l'activité du catalyseur.

FRYE, LAKE, ECKSTROM ont montré que la réaction est d'ordre un par rapport à la pression partielle de l'ozone et d'ordre (-3) par rapport à la pression partielle d'eau (concentration de l'ozone 200 à 2.600 ppm ; concentration de la vapeur d'eau 0,422 % à 0,904 %).

Ce problème a été en général surmonté grâce à un séchage adéquat de l'air et à un contrôle de son degré hygrométrique.

b) le catalyseur vieillit au cours du temps et la cause de ce phénomène est assez mal connue. VOLPICELLI croit qu'il serait dû à une impureté produite dans l'ozoniseur et qui s'adsorberait sur le catalyseur.

Cet auteur a résolu partiellement ce problème en faisant circuler le débit d'ozone avant son entrée au réacteur à travers une colonne de silicagel placée dans un bain d'acétone et neige carbonique.

c) la constante de vitesse de réaction est très sensible aux changements de température, car l'énergie d'activation mesurée par ORCUTT, DAVIDSON, PIGFORD et FRYE, LAKE, ECKSTROM est de l'ordre de 30 Kcal/molg .

Par exemple ORCUTT a montré que pour le cas du catalyseur de cracking imprégné d'oxyde ferrique les variations de k , constante d'activité catalytique, avec la température sont les suivantes :

$$T = 331^{\circ}\text{K}$$

$$k = 647 \text{ (cm}^3\text{/gr.s)}$$

$$T = 323^{\circ}\text{K}$$

$$k = 398 \text{ (cm}^3\text{/gr.s)}$$

$$T = 316^{\circ}\text{K}$$

$$k = 224 \text{ (cm}^3\text{/gr.s)}$$

Cela prouve la grande sensibilité de k aux changements thermiques.

- Chapitre III -

ETUDE THEORIQUE

III.1 - UN MODELE D'ADSORPTION EN TRANSPORT PNEUMATIQUE

Dans une colonne à transport pneumatique où l'on adsorbe un traceur, il y a un profil décroissant de concentration. La forme de celui-ci dépend, en général, de l'importance relative des différents phénomènes diffusionnels.

Dans l'analyse qui suit, nous avons considéré un système où le freinage diffusionnel est uniquement localisé à l'intérieur des pores et où l'isotherme d'adsorption est linéaire.

En conséquence, nous avons fait les hypothèses suivantes :

- l'écoulement est piston pour le gaz et le solide
- le freinage diffusionnel autour des particules est négligeable.

La première de ces hypothèses a été formulée en tenant compte des caractéristiques du réacteur à transport pneumatique déjà exposées dans l'introduction. En résumé :

- Très grand rapport hauteur-diamètre.
- Agglomérats de solide qui se forment et se détruisent très rapidement.

Nous n'avons trouvé qu'une seule référence bibliographique sur ce sujet (V2).

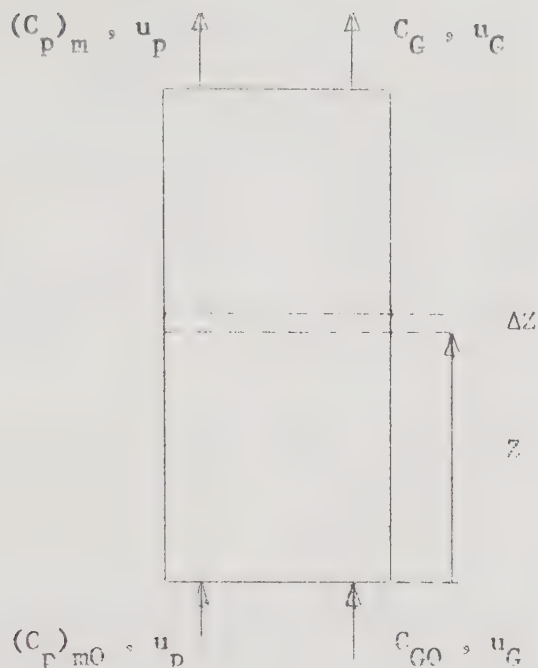
Les résultats présentés par VAN ZONEN dans cette étude où il détermine les temps de séjour du gaz et du solide, pour en déduire les coefficients de dispersion axiale pour chaque phase, nous ont paru insuffisants pour confirmer quantitativement notre hypothèse.

En effet, dans un réacteur comme celui que nous avons étudié où il y a des fluctuations locales de concentration en solide, la technique des temps de séjour est insuffisante en elle-même et doit être associée à la détermination des temps de contact.

Quant à la deuxième hypothèse, nous avons tenu compte de l'étude effectuée par JONES (J1). Il a mesuré le coefficient de transfert de matière pour le cas de la sublimation des sphères de naphtaline et d'acide benzoïque, situées dans un rotamètre à faible concentration des grains et à forte vitesse du gaz.

Nous montrerons plus loin (V.21) que ces deux hypothèses se vérifient effectivement dans les conditions expérimentales choisies.

Un bilan de matière dans une tranche différentielle de la colonne dont nous montrons le schéma ci-après, dans le cas des particules sphériques d'un rayon uniforme R , nous donne le système différentiel suivant :



- Bilan de matière dans le gaz

Une fraction gazeuse séjourne dans la tranche de colonne ΔZ pendant un intervalle différentiel du temps $\Delta t_G = \frac{\Delta Z}{u_G}$. Durant ce temps-ci, il y a une diminution de la concentration de l'élément adsorbable dans la fraction gazeuse du fait du transfert de matière vers le solide.

Il en résulte, en régime permanent :

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles d'élém. ads/cm}^3 \\ \text{qui entrent par con-} \\ \text{vection dans } \Delta Z \text{ à} \\ \text{l'instant } t \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{moles d'élém. ads/cm}^3 \\ \text{qui sortent par con-} \\ \text{vection de } \Delta Z \text{ à} \\ \text{l'instant } t + \Delta t_G \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{moles de l'élém.} \\ \text{ads/cm}^3 \text{ transférées} \\ \text{du gaz au solide} \\ \text{pendant le temps } \Delta t_G \end{array} \right] \quad (50)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles d'élém. ads/cm}^3 \\ \text{qui entrent par con-} \\ \text{vection dans } \Delta Z \text{ à} \\ \text{l'instant } t \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{moles d'élém. ads/cm}^3 \\ \text{qui sortent par con-} \\ \text{vection de } \Delta Z \text{ à} \\ \text{l'instant } t + \Delta t_G \end{array} \right] = (C_G - (C_G - dC_G)) \quad (51)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles d'élém. ads/cm}^3 \\ \text{transférées du gaz au} \\ \text{solide pendant le} \\ \text{temps } \Delta t_G \end{array} \right] = - \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{4\pi R^2}{3\pi R^3} \beta_{DE} \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} \cdot \Delta t_G \quad (52)$$

Si on prend la limite quand $\Delta t_G \rightarrow 0$

$$\lim_{\Delta t_G \rightarrow 0} \frac{C_G - (C_G - dC_G)}{\Delta t_G} = \frac{dC_G}{dt_G} = u_G \frac{dC_G}{dZ} \quad (53)$$

En portant chaque terme en (50) on obtient :

$$-\frac{3}{R} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \beta D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = u_G \frac{dC_G}{dZ} \quad (54)$$

Si on multiplie le numérateur et le dénominateur du premier membre de (54) par $K\rho_p$ on obtient :

$$-\frac{3}{R} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) K\rho_p D'_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = u_G \frac{dC_G}{dZ} \quad (55)$$

$$\text{où } D'_E = \frac{\beta D_E}{K\rho_p} \quad (55')$$

- Bilan de matière dans une tranche de particule solide

Une particule solide séjourne dans la tranche de colonne ΔZ pendant un intervalle différentiel du temps $\Delta t_p = \frac{\Delta Z}{u_p}$. Durant cette fraction du temps il y a une certaine quantité de l'élément adsorbable qui a été transférée à la tranche de particule solide Δr .

Nous pouvons dire que :

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles de l'élém.} \\ \text{adsorb. qu'il y a} \\ \text{dans la tranche} \\ \Delta r \text{ à l'instant } t \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{moles de l'élém.} \\ \text{adsorb. qu'il y a} \\ \text{dans la tranche } \Delta r \\ \text{à l'instant } t + \Delta t_p \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{moles de l'élém. adsorb.} \\ \text{qui ont été transférées} \\ \text{à la tranche } \Delta r \text{ pendant} \\ \text{le temps } \Delta t_p \end{array} \right] \quad (56)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles de l'élém.} \\ \text{adsorb. qu'il y a} \\ \text{dans la tranche} \\ \Delta r \text{ à l'instant } t \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{moles de l'élém.} \\ \text{adsorb. qu'il y a} \\ \text{dans la tranche } \Delta r \\ \text{à l'instant } t + \Delta t_p \end{array} \right] = 4\pi r^2 \Delta r \left[(C_p - (C_p + \partial C_p)) \right] \quad (57)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles de l'élém. adsorb.} \\ \text{qui ont été transférées} \\ \text{à la tranche } \Delta r \text{ pendant} \\ \text{le temps } \Delta t_p \end{array} \right] = \left[-4\pi(r+\Delta r)^2 \beta D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r+\Delta r} + 4\pi r^2 \beta D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_r \right] \Delta t_p \quad (58)$$

Si on prend les limites de (57) (58) on obtient :

$$\lim_{\Delta t_p \rightarrow 0} \frac{4\pi r^2 (C_p - (C_p + \partial C_p))}{\Delta t_p} = -4\pi r^2 \frac{\partial C_p}{\partial t_p} = -4\pi r^2 u_p \frac{\partial C_p}{\partial Z} \quad (59)$$

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\left[-4\pi(r+\Delta r)^2 \beta D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r+\Delta r} + 4\pi r^2 \beta D_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_r \right]}{\Delta r} = -4\pi \beta D_E \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] \quad (60)$$

En remplaçant (59) (60) en (56) on obtient :

$$r^2 u_p \frac{\partial C_p}{\partial Z} = \beta D_E \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] \quad (61)$$

Du fait que nous avons supposé que l'équilibre d'adsorption est atteint instantanément, on peut dire que :

$$C_p = K \rho_p C_i \quad (62)$$

On arrive ainsi à l'expression

$$D'_E \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] = u_p \frac{\partial C_i}{\partial Z} \quad (63)$$

$$\text{où } D'_E = \frac{\beta D_E}{K \rho_p} \quad (63')$$

- Conditions aux limites

$$\underline{\text{GAZ}} \quad Z = 0 \quad C_G = C_{G0} \quad (64)$$

$$\underline{\text{SOLIDE}} \quad Z = 0 \quad C_i = 0 \quad (65)$$

$$r = R \quad C_i = C_G \quad (66)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (67)$$

La solution analytique de (55) et (63) que nous appellerons "SOLUTION n°1" obtenue par la transformation de Laplace, est la suivante (Annexe n° 1), exprimée en coordonnées réduites :

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{6B}{9(1+B)+B^2\alpha_K^2} \exp \left[-\alpha_K^2 \tau_s \right] \quad (68)$$

les α_K étant les racines non nulles de :

$$\alpha_K \cotg(\alpha_K) - \left(1 + \frac{B\alpha_K^2}{3} \right) = 0 \quad (68')$$

avec

$$B = \frac{\epsilon u_G}{(1-\epsilon)K\rho_p u_p} ; \quad D'_E = \frac{\beta D_E}{K\rho_p} ; \quad \tau_s = \frac{Z}{u_p} \cdot \frac{D'_E}{R^2} ; \quad \theta_G = \frac{C_G}{C_{G0}} \quad (68'')$$

Si on compare (15), expression déduite pour le cas du bac agité, avec (68) on s'aperçoit qu'on arrive à la même solution analytique dans les deux cas.

Cependant, il faut remarquer que, pour le cas du lit transporté dans l'expression de B apparaît un nouveau terme (u_G/u_p). Celui-ci tient compte de la différence de vitesse entre le gaz et le solide.

Nous pouvons constater, d'ailleurs, que dans le cas limite d'une vitesse de glissement nulle ($u_G - u_p = 0$), B est égal à $\frac{\epsilon}{(1-\epsilon)K\rho_p}$, expression déjà définie pour le bac agité (II.2).

Les résultats obtenus dans ce qui suit seront donc applicables indifféremment, au cas du bac agité ou au cas de l'adsorption entre deux phases se déplaçant à co-courant.

III.2 - INFLUENCE DE LA FORME GEOMETRIQUE

L'équation (68) déduite précédemment n'est applicable qu'à des particules sphériques.

Les particules que nous utilisons dans nos essais, ainsi que les particules employées industriellement, dans toutes les opérations gaz-solide, ne sont pas sphériques.

Nous allons montrer qu'à l'aide de l'aire spécifique nous pouvons représenter le comportement d'une particule d'une forme géométrique quelconque.

Les bilans différentiels de matière pour la plaque plane infinie, le cylindre infini et la sphère nous donnent les équations suivantes :

- Plaque plane infinie

$$D'_E \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right] - u_p \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \quad (69)$$

$$u_G \frac{dC_G}{dZ} = - \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{K\rho_p D'_E}{X} \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=X} \quad (70)$$

- Cylindre infini

$$D'_E \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] - u_p \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \quad (71)$$

$$u_G \frac{dC_G}{dZ} = - \frac{2}{R} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) K\rho_p D'_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (72)$$

- Sphère

$$D'_E \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] - u_P \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \quad (73)$$

$$u_G \frac{dC_G}{dZ} = - \frac{3}{R} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) K\rho_P D'_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (74)$$

En exprimant les bilans différentiels de matière (69) (70) (71) (72) (73) et (74) en coordonnées réduites, nous obtenons :

- Plaque plane infinie

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial \Psi^2} - \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau_P} = 0 \quad (75)$$

$$\frac{1}{B} \frac{\partial \theta_i}{\partial \Psi} \Big|_{\Psi=1} = - \frac{d\theta_G}{d\tau_P} \quad (76)$$

$$\text{où } \Psi = \frac{x}{X} ; \quad \theta_i = \frac{C_i}{C_{GO}} ; \quad \theta_G = \frac{C_G}{C_{GO}} \quad (77)$$

$$\text{et } \tau_P = \frac{D'_E Z}{X^2 u_P} , \quad E = \frac{\varepsilon u_G}{(1-\varepsilon) K\rho_P u_P} \quad (77')$$

X étant la demi-épaisseur de la plaque plane infinie

- Cylindre infini

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial \Psi^2} + \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \theta_i}{\partial \Psi} - \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau_c} = 0 \quad (78)$$

$$\frac{2}{B} \frac{\partial \theta_i}{\partial \Psi} \Big|_{\Psi=1} = - \frac{d\theta_G}{d\tau_c} \quad (79)$$

$$\text{où } \Psi = \frac{r}{R} ; \quad \tau_c = \frac{D'_E Z}{R^2 u_P} \quad (80)$$

R étant le rayon du cylindre infini

- Sphère

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial \Psi^2} + \frac{2}{\Psi} \frac{\partial \theta_i}{\partial \Psi} - \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau_s} = 0 \quad (81)$$

$$\frac{3}{B} \frac{\partial \theta_i}{\partial \Psi} \Big|_{\Psi=1} = - \frac{d\theta_G}{d\tau_s} \quad (82)$$

$$\text{où } \Psi = \frac{r}{R} ; \quad \tau_s = \frac{D'_E Z}{R^2 u_p} \quad (83)$$

R étant le rayon de la sphère.

D'autre part en considérant les transformées de Laplace de (75) (76) (78) (79) (81) (82) par rapport à τ_p , τ_c et τ_s respectivement et les conditions aux limites, nous arrivons aux expressions qui suivent :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_p \left[1 + \frac{\text{th}(\sqrt{s_p})}{B \sqrt{s_p}} \right]} \quad (84)$$

$$\bar{\theta}_G = \frac{I_0(\sqrt{s_c})}{\frac{2}{B} \sqrt{s_c} I_1(\sqrt{s_c}) + I_0(\sqrt{s_c})} \quad (85)$$

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_s} + \frac{3}{B c_s} \left[\frac{(\text{th}(\sqrt{s_s})/\sqrt{s_s}) - 1}{(\text{th}(\sqrt{s_s})/\sqrt{s_s})(s_s - 3/B) + 3/B} \right] \quad (86)$$

La méthode pour déduire (84) (85) (86) a été déjà utilisée notamment par BERTHIER (B1)

Par contre, à partir de ces équations, nous avons fait un raisonnement original qui nous a permis d'en tirer des conclusions importantes que nous avons utilisées dans le traitement du problème de la dispersion granulométrique.

D'abord nous avons écrit (84) (85) (86) sous les formes :

$$W_p = \frac{B (1 - s_p \bar{\theta}_G)}{s_p \bar{\theta}_G} = \frac{\text{th}(\sqrt{s_p})}{\sqrt{s_p}} \quad (87)$$

$$W_c = \frac{B (1 - s_c \bar{\theta}_G)}{s_c \bar{\theta}_G} = \frac{2}{\sqrt{s_c}} \frac{I_1(\sqrt{s_c})}{I_0(\sqrt{s_c})} \quad (88)$$

$$W_s = \frac{B (1 - s_s \bar{\theta}_G)}{s_s \bar{\theta}_G} = \frac{3}{\sqrt{s_s}} \left[\frac{1}{\text{th}(\sqrt{s_s})} - \frac{1}{\sqrt{s_s}} \right] \quad (89)$$

où W_p , W_c et W_s sont des variables que nous avons définies dans le domaine de Laplace.

Nous avons tracé les trois courbes W_p , W_c et W_s de façon qu'elles aient une asymptote commune. Pour que cela soit possible la méthode employée exige que :

$$\frac{1}{3} \sqrt{s_s} = \frac{1}{2} \sqrt{s_c} = \sqrt{s_p} \quad (90)$$

Comme on peut le constater sur la figure n° 1, si l'on met W_p , W_c , W_s en fonction de $\sqrt{s_p}$, les trois courbes sont très voisines pour les trois formes géométriques.

L'antitransformée de $\bar{\theta}_G$ en fonction de $\sqrt{s_p}$, pour ces trois cas, nous donne les solutions analytiques présentées ci-dessous, où τ' est égal à

$$\tau' = \tau_p = a_v \frac{D'_E Z}{u_p}$$

Il faut remarquer que ces trois équations peuvent être déduites directement à partir de (13) (14) et (15), en remplaçant en τ_p , τ_c et τ_s la dimension caractéristique respectivement par :

$$X = 1/a_v ; \quad R = 2/a_v ; \quad R = 3/a_v \quad (91)$$

- Plaque plane infinie

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_K \frac{2B \exp(-\alpha_K^2 \tau')}{(1+B) + B^2 \alpha_K^2} \quad (92)$$

où les α_K représentent les racines non nulles de

$$\alpha_K \cotg \alpha_K + \frac{1}{B} = 0 \quad (92')$$

- Cylindre infini

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_K \frac{4B \exp(-\alpha_K^2 \tau'/4)}{4(1+B) + B^2 \alpha_K^2} \quad (93)$$

où les α_K représentent les racines non nulles de

$$\alpha_K J_0(\alpha_K) + \frac{2}{B} J_1(\alpha_K) = 0 \quad (93')$$

- Sphère

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_K \frac{6B \exp(\alpha_K^2 \tau'/9)}{9(1+B) + B^2 \alpha_K^2} \quad (94)$$

où les α_K représentent les racines non nulles de

$$\alpha_K \cotg(\alpha_K) - \left[1 + \frac{B\alpha_K^2}{3} \right] = 0 \quad (94')$$

Sur la figure n° 2 et le tableau n° 1 nous pouvons voir que pour les valeurs de B comprises entre 0,5 et 4, les trois courbes sont très voisines et plus particulièrement aux temps faibles et aux temps longs.

Ceci revient à dire qu'au début le phénomène d'adsorption se passe dans une couche mince extérieure de la particule. C'est pourquoi les effets de la forme géométrique sont peu importants et seule l'aire spécifique règle le transfert.

En conclusion, notre analyse nous permet de voir que, soit dans le domaine de Laplace - W_p , W_c , W_s fonctions de $\sqrt{s_p}$ - soit dans le domaine réel - θ_G fonction de l'aire spécifique - les trois fonctions sont très voisines.

Le premier cas est intéressant puisqu'il nous permettra d'assimiler W_s à W_p , dont l'expression est simple, dans notre étude de l'influence de la dispersion granulométrique :

$$W_c \approx W_s \approx W_p \quad (95)$$

Le second est aussi intéressant parce qu'il nous permettra dans l'analyse de nos expériences d'assimiler une particule, dont la forme est, en général, assez voisine de la sphère, à la sphère elle-même (94).

III.3 - INFLUENCE DE LA DISPERSION GRANULOMETRIQUE

Nous allons démontrer, dans ce paragraphe, que l'on peut définir une aire spécifique moyenne pondérée pour représenter avec une très bonne précision une granulométrie dispersée.

Supposons maintenant que le solide ne soit plus constitué de grains sphériques de même diamètre, mais d'une dispersion de grains de diamètres variés. Appelons $(1-\epsilon)_j$ la fraction volumique occupée par les grains de rayon R_j .

Evidemment :

$$(1-\epsilon) = \sum_j (1-\epsilon)_j \quad (96)$$

Le bilan de matière dans une tranche d'une particule s'exprime exactement par la même équation que dans le paragraphe (III.1) (63), soit :

$$D'_E \left[\frac{\partial^2 C_{ij}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{ij}}{\partial r} \right] = u_p \frac{\partial C_{ij}}{\partial Z}$$

Par contre, pour le bilan de matière dans la phase gazeuse, il faut faire la somme de tous les termes relatifs aux grains de tous les diamètres possibles, soit :

$$\sum_j \frac{3}{R_j} D'_E K_{op} \frac{(1-\epsilon)_j}{\epsilon} \frac{\partial C_{ij}}{\partial r} \Big|_{r=R_j} = - u_G \frac{dC_G}{dz} \quad (97)$$

Dans l'annexe n° 2, nous avons réalisé une démonstration pour mettre en évidence que tous les termes de la somme de cette dernière équation peuvent être remplacés par un seul terme moyen, à condition de choisir judicieusement la valeur moyenne du rayon R. Il faut en effet choisir la moyenne harmonique définie par la relation :

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{(1-\epsilon)} \sum_j \frac{(1-\epsilon)_j}{R_j} \quad (98)$$

Rappelons que cette valeur moyenne revient à faire intervenir la surface spécifique moyenne pondérée $(a_v)_m$ de la frontière extérieure des grains, soit

$$(a_v)_m = \frac{1}{(1-\epsilon)} \sum_j \frac{S_j}{V_{pj}} (1-\epsilon)_j = \frac{1}{(1-\epsilon)} \sum_j \frac{3}{R_j} (1-\epsilon)_j \quad (99)$$

Dans ces conditions l'équation (97) s'écrit exactement sous la même forme que l'équation (55), soit :

$$\frac{3}{R_m} D'_E K_{op} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R_m} = - u_G \frac{dC_G}{dz} \quad (100)$$

La solution est donc encore donnée par la même relation (94) où nous avons remplacé a_v par $(a_v)_m$.

Pour évaluer l'erreur commise en faisant cette simplification, nous avons comparé la solution formelle du problème de la dispersion granulométrique que nous avons déduite dans l'annexe N° 2 et qui s'exprime par l'équation suivante ("solution n° 2") :

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_K \frac{2 \exp(-\alpha_K^2 \tau'/9)}{1 - \sum_j \left[\frac{3}{B_j} \frac{\Omega_j}{\alpha_K^2} - \frac{3}{B_j \sin^2 \left[\frac{\alpha_K}{\Omega_j} \right]} \right]} \quad (101)$$

$$\text{où } \tau' = \frac{Z}{u_p} D'_E a_v ; \quad a_v = \frac{3}{R^*} ; \quad B_j = \frac{\epsilon u_G}{(1-\epsilon)_j K_{op} u_p} ; \quad \Omega_j = \frac{R^*}{R_j} \quad (101')$$

R^* étant un rayon de référence.

avec la solution appelée "n° 1" (94), fonction de l'aire spécifique moyenne pondérée.

A titre d'exemple, nous avons étudié deux cas :

- 1) un solide constitué par deux fractions volumiques égales : 50 % d'un diamètre $D_p = 0,0200$ cm et 50 % d'un diamètre $D_p = 0,0400$ cm. L'écart maximum entre les deux courbes est du 2 % (Figure n° 3 et tableau n° 2).
- 2) un solide constitué par deux fractions volumiques égales 50 % d'un diamètre $D_p = 0,0200$ cm et 50 % d'un diamètre $D_p = 0,0500$ cm. L'écart maximum est de 5 % (figure n° 4 et tableau n° 3).

En conclusion, la "solution n° 1" (94) que nous avons déduite permet de représenter un profil d'adsorption dans une colonne à transport pneumatique ou dans un bac agité, en tenant compte de l'influence de la dispersion granulométrique, à l'aide de l'aire spécifique moyenne pondérée.

Il faut remarquer, cependant, que cela constitue une approximation et que cette approximation ne saurait être valable que pour une granulométrie pas trop dispersée.

III.4 - REPRESENTATION DU PHENOMENE D'ADSORPTION DANS LES PARTICULES PAR UNE EQUATION CINETIQUE

Depuis les travaux de GLUECKAUF (G1) et de HIESTER et VERMEULEN (H2) ont souvent cherché à simplifier le modèle mathématique, afin de ne pas avoir à résoudre le système différentiel de la diffusion dans la sphère.

Ces simplifications conduisent à un modèle connu sous le nom de "modèle cinétique", elles consistent à remplacer le profil de concentration dans les grains (modèle à paramètres distribués) par une concentration moyenne (modèle à paramètres globaux).

L'objectif de ce paragraphe est de trouver un modèle cinétique qui représente d'une manière précise, le phénomène d'adsorption près et loin de l'équilibre.

Pour cela, nous avons utilisé comme point de départ de notre raisonnement, l'expression déduite par CARMAN et HALL (C2) pour la plaque plane infinie, dérivée d'une simplification faite dans le domaine de Laplace aux grandes valeurs de s , s étant le paramètre de Laplace (voir paragraphe II.2 équation (16) et annexe n° 3)

$$\theta_G = \exp \left[\frac{\tau'}{B^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{\sqrt{\tau'}}{B} \right] \quad (102)$$

où $\tau' = a_v^2 D_E' t$

Cette expression est très précise aux faibles valeurs du temps (figure n° 7).

La dérivée de (102) par rapport au temps nous donne l'expression diffé-

rentielle suivante (annexe n° 4)

$$-\frac{d\theta_G}{d\sqrt{\tau}} = \frac{2}{B\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{\sqrt{\pi}\sqrt{\tau}^{\frac{1}{2}}\theta_G}{B}\right) \quad (103)$$

Nous pouvons constater que

$$\text{quand } \sqrt{\tau} \rightarrow 0 \quad -\frac{d\theta_G}{d\sqrt{\tau}} = \frac{2}{B\sqrt{\pi}} \quad (104)$$

$$\text{et quand } \sqrt{\tau} \rightarrow \infty \quad \frac{d\theta_G}{d\sqrt{\tau}} \rightarrow \infty \quad (105)$$

Cette deuxième limite est fausse puisque la concentration dans la phase gazeuse ne peut que décroître ou être constante, ceci quand le système atteint l'équilibre d'adsorption.

Pour que l'équation cinétique (103) soit valable dans tout le domaine du temps nous l'avons modifiée d'une manière arbitraire avec un terme correctif "a"

$$-\frac{d\theta_G}{d\sqrt{\tau}} = \frac{2}{B\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{a\sqrt{\pi}\sqrt{\tau}^{\frac{1}{2}}\theta_G}{B}\right) \quad (106)$$

La valeur de $a = \frac{B}{\sqrt{\pi}\sqrt{\tau}^{\frac{1}{2}}\theta_G} \frac{(1-\theta_G)}{(1-\theta_{Geq})}$ a été définie de façon que l'équation cinétique soit correcte aux deux asymptotes, c'est-à-dire aux temps longs et aux temps courts.

En remplaçant "a" par sa valeur dans l'équation (106) nous obtenons :

$$-\frac{d\theta_G}{d\sqrt{\tau}} = \frac{2}{B\sqrt{\pi}} \left[\frac{\theta_G - \theta_{Geq}}{1 - \theta_{Geq}} \right] \quad (107)$$

$$\text{Si on tient compte que } \theta_{Geq} = \left(\frac{B}{1+B}\right) ; (\theta_P)_m = \frac{\epsilon u_G (1-\theta_G)}{u_P (1-\epsilon)} \quad (108)$$

expressions des bilans de matière dans une colonne à transport pneumatique, l'équation précédente peut être mise sous la forme.

$$\frac{d(\theta_P)_m}{d\sqrt{\tau}} = k_1 B ((\theta_P)_{r=R} - (\theta_P)_m) \quad \text{où } k_1 = \frac{2}{B\sqrt{\pi}} \quad (109)$$

L'expression (109) qui est correcte aux deux asymptotes ne suit pas cependant, l'ensemble du phénomène avec la précision voulue ; cela notamment aux temps longs.

C'est pourquoi nous avons cherché à combiner l'équation (109) avec une autre plus précise près de l'équilibre.

Pour cela , nous avons utilisé l'équation cinétique proposée par GLUECKAUF (G1)

$$\frac{d(\theta_F)_m}{d\tau'} = k_2 B ((\theta_P)_{r=R} - (\theta_P)_m) \quad (110)$$

où k_2 est à définir à l'aide d'un développement limité.

En conséquence, nous avons cherché à représenter l'ensemble du phénomène avec une expression du type :

$$\frac{d(\theta_P)_m}{d\tau'} = B \left(k_2 + \frac{k_1}{2\sqrt{\tau'}} \right) ((\theta_P)_{r=R} - (\theta_P)_m) \quad (111)$$

Nous avons déterminé (Annexe n° 5) la valeur des coefficients k_1 et k_2 à l'aide d'un développement limité de l'expression (18) proposée par CARMAN et HALL (C2) pour le cas d'une sphère, puisque nous voulons que l'expression intégrée se rapproche de la solution correspondante à la sphère.

Ces coefficients sont les suivants :

$$k_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}B} \quad ; \quad k_2 = \frac{B-1}{\pi B} \quad (112)$$

L'intégration de (111) et les expressions du bilan de matière nous donnent une équation exponentielle bien plus simple que (18) et plus précise que (102) ; nous l'appellerons "solution n° 3".

$$\theta_G = \theta_{Geq} + (1 - \theta_{Geq}) \exp \left[- \left(\frac{1+B}{B} \right) \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau'} + \frac{B-1}{\pi B} \tau' \right) \right] \quad (113)$$

Le test du modèle cinétique a été effectué en comparant la solution intégrée (113) avec la solution n° 1 (94 ou 68).

D'après la figure n° 5 et le tableau n° 4, nous constatons que l'expression (113) représente le phénomène d'adsorption avec une très bonne précision dans tout l'intervalle de temps et de B . L'erreur maximum est de 4%.

D'autre part, sur la figure n° 6, nous avons comparé l'équation (20) expression intégrée de l'équation cinétique de GLUECKAUF, avec (94) "solution n° 1". Nous avons vérifié ainsi que (20) ne représente le phénomène d'adsorption d'une façon adéquate qu'à partir des valeurs de $\sqrt{\tau'} > 0,70$.

Cela nous permet d'en conclure que l'équation cinétique que nous avons déduite en simplifiant le problème mathématique de la diffusion dans des grains poreux et en restant au même temps très précise, constitue une amélioration importante par rapport à l'équation de GLUECKAUF (19).

III.5 - REPRESENTATION DU PHENOMENE D'ADSORPTION EN LIT MOBILE, PAR UNE

EQUATION CINETIQUE

Dans ce chapitre nous allons vérifier que le modèle cinétique, déduit dans le chapitre précédent pour le cas du bac agité et du lit transporté, est aussi applicable au lit mobile à contre-courant. Cela, en tenant compte de la différence qui existe dans la définition des constantes k'_1 et k'_2 de l'équation cinétique.

Ce développement mathématique n'était pas indispensable pour traiter nos résultats expérimentaux, puisque nous avons toujours opéré à co-courant. Mais il est certainement intéressant de développer ces équations, car les applications industrielles du lit mobile à contre-courant prennent de plus en plus d'importance (PEBBLER HEATER (P2), séparations par adsorption liquide solide (T1)).

A ce propos nous allons reprendre l'équation cinétique déduite dans le paragraphe précédent :

$$\frac{d(\theta_p)_m}{d\tau} = B \left[k'_2 + \frac{k'_1}{2\sqrt{\tau}} \right] ((\theta_p)_{r=R} - (\theta_p)_m) \quad (114)$$

où k'_1 et k'_2 sont à définir à l'aide d'un développement limité.

En tenant compte que (Annexe n° 8)

$$(\theta_p)_m = \frac{\epsilon u_G (\theta_G - 1)}{u_p (1 - \epsilon)} \quad \text{et} \quad \theta_{Geq} = \frac{\theta_G [1 + (u_p/u_G)] - 1}{[(u_p/u_G) + (1/B)]} \quad (115)$$

l'équation (114) peut être mise sous la forme suivante :

$$\frac{d\theta_G}{d\tau} = \left[k'_2 + \frac{k'_1}{2\sqrt{\tau}} \right] \left[\frac{\theta_G - \theta_{Geq}}{1 - \theta_{Geq}} \right] \quad (116)$$

où θ_{Geq} représente la concentration réduite d'équilibre obtenue en isolant un élément différentiel de volume du lit mobile, et en attendant que le gaz et le solide s'équilibrent.

D'autre part, nous avons déterminé (Annexe n° 7) la valeur des coefficients k'_1 et k'_2 au moyen d'un développement limité de l'équation (A107)

Nous avons déduit cette expression pour représenter l'adsorption aux temps courts, dans un lit mobile dont les particules sont des sphères (annexe n° 6).

Les coefficients ainsi déduits ont pour expression

$$k'_1 = \frac{-2}{\sqrt{\pi}B} \left[\frac{B-1}{1 + \frac{Bu_p}{u_G}} \right] \quad \text{et} \quad k'_2 = - \left[\frac{B-1}{1 + \frac{Bu_p}{u_G}} \right] \cdot \frac{1}{B^2} \left(\frac{B+1}{\pi} \right) \quad (117)$$

L'intégration de (116) nous donne une exponentielle simple, avec k'_2 légèrement modifié (Solution n° 5).

$$\theta_G = \frac{B}{B-1} - \frac{1}{B-1} \exp \left[- \left(\frac{B-1}{B} \right) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau'} + \left(\frac{B+1}{E\sqrt{\pi}} \right) \tau' \right] \right] \quad (118)$$

Sur la figure n° 8 nous avons comparé les solutions "n° 5" (118), "n° 4" (27 - 29) et l'expression suivante dérivée du modèle cinétique de GLUECKAUF :

$$\theta_G = \frac{B}{B-1} - \frac{1}{B-1} \exp \left[- \left(\frac{B-1}{B} \right) 1,67 \tau' \right] \quad (119)$$

Nous pouvons ainsi constater que cette dernière équation n'est pas une bonne approximation pour les valeurs de $B < 1$.

Par contre, la "solution n° 5" représente le phénomène d'adsorption en lit mobile avec une bonne précision pour toutes les valeurs de B étudiées et dans tout l'intervalle de temps.

Cela nous a permis de conclure que :

a) l'équation cinétique que nous avons déduite dans le paragraphe III.4, est aussi applicable au lit mobile, compte tenu de la différence qui existe dans la définition des coefficients k'_1 et k'_2 .

b) cette expression constitue aussi dans ce cas, une amélioration importante par rapport à l'équation de GLUECKAUF puisqu'elle est applicable aux valeurs de $B < 1$ (cas qui présentent un plus grand intérêt industriel).

- Chapitre IV -

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

IV.1 - INTRODUCTION

Nous avons effectué des expériences d'adsorption et de décomposition catalytique de l'ozone dans une colonne à transport pneumatique.

Pour pouvoir réaliser l'analyse de ces expériences, il nous a fallu déterminer parallèlement la cinétique d'adsorption et la cinétique de décomposition catalytique en lit fixe.

A ce propos, nous avons conçu un appareil constitué essentiellement de deux parties : une colonne à transport et un lit fixe.

De cette manière, nous avons pu opérer soit dans l'une soit dans l'autre, afin d'accomplir les différents points de notre étude expérimentale.

IV.2 - LIT FIXE

IV.21 - APPAREILLAGE

La détermination de la cinétique de décomposition catalytique et de la cinétique d'adsorption de l'ozone en lit fixe, ont été effectuées avec une installation commune, exception faite de quelques adaptations qui seront mentionnées plus loin.

L'appareillage comprend :

- un lit fixe (figures n° 9 et n° 10), placé dans un tube en verre de 20 mm de diamètre et de 40 cm de hauteur.

A la base de ce tube il y a un verre frité qui supporte le lit.

Le lit fixe est plongé dans un bain thermostatique qui permet de maintenir une température constante dans le lit.

- un sécheur d'air (sécheur sans chaleur SC4MP Gohin Poulenc) système constitué par deux colonnes remplies d'alumine, permet le conditionnement de l'air.

Grâce à son emploi la teneur d'humidité a été maintenue au dessous de 30 ppm.

- un poumon, récipient métallique de 20 litres de capacité, permet d'amortir les pulsations produites dans le débit d'air par le fonctionnement des électrovannes du sécheur.

- un ozoniseur, appareil marque "Ozonair" du type Labo Spécial, permet une production d'ozone de 6gO₃/h environ.

- un tube de mélange, constitué par un tube en U rempli par des billes en verre d'un diamètre de 7 à 8 mm, permet le mélangeage des débits d'air et d'ozone, avant de leur entrée au lit fixe.

IV.22 - MESURES

- Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre U.V. Jean et Constant, a été adapté pour l'analyse de l'ozone dans une longueur d'onde $\lambda = 2535 \text{ \AA}$. Pour cela nous avons construit des cellules de mesure de 9 cm de longueur.

D'autre part, nous avons effectué l'étalonnage de cet appareil, dans la longueur d'onde précitée, au moyen de la méthode chimique de la détermination de l'ozone avec IK (DI).

Sur la figure n° 11 nous montrons la courbe d'étalonnage ainsi obtenue.

- Prises d'échantillons

Les échantillons ont été prélevés à l'entrée et à la sortie du lit à un débit gazeux de $10 \text{ cm}^3/\text{s}$.

- Débits d'air et d'oxygène ozonisé

Ces débits ont été mesurés au moyen de capillaires de 2 mm et 1 mm de section de passage respectivement.

La lecture de la perte de charge a été effectuée sur des tubes en U, dont le liquide manométrique était le CL_4C .

IV.23 - MODIFICATIONS EFFECTUEES A L'APPAREILLAGE

En vue de l'adaptation de l'appareillage à l'étude de l'adsorption, nous y avons introduit quelques modifications, soit :

- Robinet à quatre voies

Il nous a permis (figure n° 10) de faire un échelon de concentration à l'entrée du lit, sans varier le débit total du gaz et par conséquent, sans introduire des modifications dans le tassement du lit fixe.

- Spectrophotomètre U.V.

Il a été adapté pour enregistrer, d'une manière continue, la concentration de l'ozone à la sortie du lit fixe.

IV.24 - MODE OPERATOIRE

- Décomposition catalytique de l'ozone

Nous avons procédé de la manière suivante :

- . Chargement du réacteur avec l'échantillon solide étudié,
- . Réglage du débit d'air et du débit d'oxygène ozonisé avec les robinets A et B (figure n° 9),
- . Réglage des débits de balayage des cellules du spectrophotomètre, avec les robinets C et D (figure n° 9),
- . Mesures de densité optique à l'entrée et à la sortie du lit.

- Adsorption de l'ozone

Dans chacune de nos expériences d'adsorption de l'ozone nous avons procédé comme suit :

- . Chargement du réacteur avec l'échantillon solide étudié,
- . Réglage de deux débits d'air : avec et sans ozone,
- . Réglage du débit de balayage des cellules du spectrophotomètre,
- . Enregistrement continu du front de perçage à la sortie du lit, après avoir envoyé l'échelon de concentration à l'entrée.

IV.3 - TRANSPORT PNEUMATIQUE

IV.31 - APPAREILLAGE

L'ensemble de la colonne à transport dont nous montrons le schéma sur la figure n° 12, est composé par :

a) Transporteur : il est constitué des parties suivantes :

- . la colonne elle-même, formée par un tube de 2 cm de diamètre intérieur et 3,00 m de hauteur,
- . l'alimentateur d'air de transport, constitué par un tube en cuivre de 4 mm de diamètre intérieur, placé verticalement, dans la partie inférieure et centrale de la colonne,
- . l'alimentateur d'ozone, système de jets gazeux, dont nous montrons le schéma sur la figure n° 13, permet d'obtenir une source plane de concentration. Il a été placé après la zone d'accélération des particules solides, car l'intérêt de notre étude portait vers le régime établi (zone où les particules ont une vitesse constante).

Le débit d'oxygène ozonisé introduit dans la colonne par l'alimentateur, n'a jamais dépassé 3 % du débit total d'air de transport.

b) Dispositif de recirculation du solide

La partie supérieure du transporteur débouche dans un cyclone en P.V.C.. Celui-ci sépare le solide du gaz, qui est amené vers l'extérieur grâce à un système d'évacuation.

Le solide retombe directement par un tube de retour dans le bac de fluidisation (figure n° 12). Il apparaît ainsi dans ce tube, un lit mobile descendant, fluidisé en partie, avec une légère fuite de gaz vers le haut.

Du fait que le tube de retour plonge dans le lit fluidisé du bac, ce système constitue un "joint hydraulique" permettant de maintenir le bac en légère surpression.

c) Bac de fluidisation

Le bac de fluidisation est un récipient cylindrique en P.V.C. muni d'une plaque de distribution d'air en téflon poreux.

Ses dimensions sont les suivantes :

hauteur = 40 cm diamètre = 25 cm.

Les entrées d'air de fluidisation et d'air de transport sont placées, l'une dans la partie inférieure, l'autre dans la partie supérieure du bac.

Une vanne située dans le haut du récipient permet le contrôle de l'échappement de l'air de fluidisation. C'est ainsi que nous avons pu réaliser la régulation de la surpression dans la chambre du bac.

Trois orifices ont été effectués dans la plaque supérieure du bac : un pour la colonne à transport, un deuxième pour le tube de retour et un troisième destiné au chargement du bac avec le solide.

Nous avons utilisé ce système du bac fluidisé associé à la colonne à transport, pour les raisons suivantes :

. Il permet d'obtenir une certaine concentration de solide uniformément distribuée dans la colonne.

. Il empêche, au moyen d'un "joint hydraulique" l'échappement de l'air de fluidisation.

d) Sécheur d'air

Les débits d'air utilisés dans notre colonne à transport, ont été conditionnés grâce à l'emploi d'un sécheur d'air du type "sécheur sans chaleur SC4MP, Gohin Poulenc" constitué par deux colonnes remplies d'alumine. Il a permis de maintenir l'humidité de l'air au dessous de 30 ppm.

IV.32 - MESURES

- Concentration moyenne de solide : mesure réalisée grâce à l'emploi d'un système constitué par deux vannes à boisseau sphérique, raccordées par deux tiges métalliques qui permettent la fermeture simultanée des vannes. Les vannes étaient placées à $Z = 1,30$ m et $Z = 3,00$ m respectivement.

- Prises d'échantillons : les prises d'échantillons du gaz, sept

au total, ont été placées à différentes hauteurs de la colonne

$Z = 7$ cm, $Z = 13,3$ cm, $Z = 25$ cm, $Z = 33$ cm, $Z = 68,5$ cm, $Z = 100$ cm,
 $Z = 130$ cm.

Elles ont été construites avec un tube en acier inoxydables et munies dans leur extrémité d'une grille du même matériel. Ces prises permettaient un prélèvement continu des échantillons gazeux du centre de la colonne.

- Concentration d'ozone à un certain niveau de la colonne : pour effectuer les mesures de concentration d'ozone de l'échantillon prélevé, nous avons utilisé un spectrophotomètre U.V. Jean et Constant.

Les cellules de cet appareil étaient balayées en continu, par les échantillons du gaz recueillis dans la colonne à transport.

- Débits d'air de fluidisation et de transport : ils ont été mesurés par les diaphragmes A et B (figure n° 12).

La lecture de la perte de charge a été effectuée sur deux tubes en U remplis de CL_4C .

- Débit d'air qui sortait du bac de fluidisation : il a été mesuré dans un tube D, de 12 mm de diamètre intérieur et la lecture de la perte de charge respective, a été réalisée sur un manomètre incliné (figure n° 12).

- Humidité de l'air : un hygromètre à point de rosée marque "AOMEL" du type HCPI-S nous a permis de constater que la teneur d'humidité de l'air est restée inférieure à 30 ppm.

- Débit de solide : il a été mesuré au moyen d'une vanne à glissière permettant de dériver, durant une certaine fraction du temps l'écoulement solide qui sortait par le pied du cyclone.

Le poids de l'échantillon solide recueilli pendant cet intervalle du temps, nous a permis de définir le débit du solide.

IV.33 - PRINCIPE DES EXPERIENCES EFFECTUEES EN TRANSPORT PNEUMATIQUE

Pour étudier l'adsorption et la réaction de l'ozone en transport pneumatique, nous avons introduit un débit d'oxygène ozonisé (3 % d'ozone en oxygène environ) à un certain niveau de la colonne, situé après la zone d'accélération des particules solides.

Les mesures de concentration d'ozone réalisées aux différents niveaux, tant pour l'adsorption que pour la réaction nous ont permis de constater qu'il apparaît, dans les deux cas, un profil décroissant de concentration dans la colonne.

L'analyse des profils ainsi obtenus ont rendu possible l'évaluation de

l'influence de la ségrégation.

Quant à l'adsorption, phénomène transitoire en lit fixe, elle devient un phénomène en régime permanent dans la colonne à transport. En effet, dans celle-ci il y a un renouvellement constant de particules solides qui montent, sont séparées du gaz dans le cyclone et descendent au bac de fluidisation. C'est là où l'ozone est désorbé.

IV.34 - MODE OPERATOIRE

Pendant chacune des expériences effectuées en transport pneumatique nous avons procédé de la manière suivante :

- . Mise en route du sécheur d'air,
- . Ouverture du robinet de l'air de fluidisation et régulation du débit jusqu'à obtenir un degré de fluidisation adéquat,
- . Ouverture du robinet de l'air de transport et régulation du débit jusqu'à obtenir la valeur souhaitée,
- . Réglage de la vanne qui contrôle l'échappement de l'air du bac de fluidisation, pour obtenir une certaine concentration en solide dans la colonne,
- . Alimentation d'ozone au moyen du système des jets gazeux,
- . Prélèvements d'échantillons gazeux grâce à l'emploi d'une pompe d'aspiration,
- . Mesures de la concentration d'ozone à sept niveaux différents, grâce à l'emploi d'un spectrophotomètre U.V.,
- . Mesures de la concentration et du débit de solide,
- . Contrôle du degré d'humidité de l'air pendant toute l'expérience.

IV.35 - CARACTERISTIQUES DU SOLIDE UTILISE DANS LES EXPERIENCES

Nous avons effectué les expériences d'adsorption et de décomposition catalytique de l'ozone en lit transporté, avec des particules de silicagel macroporeux dont les caractéristiques sont les suivantes :

- densité apparente des particules = 0,89 (gr/cm³)
- surface spécifique = 475 (m²/gr)
- volume poreux = 0,70 (cm³/gr)
- diamètre des pores = 30 à 50 Å

Ces particules ont été tamisées et broyées afin d'obtenir les échantillons solides nécessaires pour nos essais, c'est-à-dire : $(D_p)_m = 0,0562$ cm, $(D_p)_m = 0,0414$ cm et $(D_p)_m = 0,0220$ cm. Sur les figures n° 14, n° 15 et n° 16

nous montrons la distribution granulométrique de chaque échantillon.

D'autre part, dans le cas de la décomposition catalytique de l'ozone, nous avons procédé à l'imprégnation du support avec du nitrate ferrique. Pour cela, le nitrate ferrique a été déposé sur le support et décomposé à chaud (300°C).

-- Chapitre V --

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.1 - ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS EN LIT FIXE

V.11 - INTRODUCTION

Pour interpréter les expériences effectuées en lit transporté, nous avons, tout d'abord, déterminé la cinétique d'adsorption et la cinétique de décomposition hétérogène de l'ozone en lit fixe.

V.12 - CINETIQUE D'ADSORPTION DE L'OZONE SUR UN SUPPORT POREUX

Pour analyser ce phénomène, nous avons étudié la réponse à un échelon de concentration de l'élément adsorbable (ozone) introduit à l'entrée du lit. Le front de concentration à la sortie présente un retard et une dispersion. Nous avons effectué ces expériences avec quatre tailles de particules $(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm}$; $(D_p)_m = 0,0562 \text{ cm}$; $(D_p)_m = 0,0414 \text{ cm}$ et $(D_p)_m = 0,0220 \text{ cm}$.

- Isotherme d'adsorption

A partir des fronts de perçage (tableau n° 5) obtenus pour un diamètre des particules $(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm}$, nous avons calculé la quantité "q" d'ozone adsorbé par unité de poids de catalyseur.

Cette quantité "q" est définie par l'équation :

$$q = \frac{F}{m} \int_{t_G}^{\infty} (C_{GO} - C_G) dt \quad (120)$$

où F est de débit total du gaz et m est le poids de l'échantillon solide.

L'isotherme d'adsorption de l'ozone sur silicagel obtenue dans les conditions expérimentales suivantes :

température = 28°C

pression = 764 mm.Hg

concentration d'ozone = entre 0 et 450 ppm

poids de l'échantillon solide m = 48 grs

est linéaire (figure n° 17). La valeur de la constante d'équilibre est $K = 9,5 \text{ cm}^3/\text{gr}$. Nous avons pu constater par ailleurs que l'humidité de l'air a une influence très faible sur l'adsorption de l'ozone sur silice. En effet, les expériences effectuées avec différents gaz porteurs de l'ozone : AZOTE U : 3 ppm, AIR : 30 ppm, AIR ~ 50% humidité relative, donnent la même valeur de K.

- Détermination de la diffusivité effective

Le fait que le système (ozone/silicagel) a une isotherme linéaire, nous a permis d'utiliser la solution analytique du système différentiel (32) (38) proposé par ROSEN (R1). Cette solution présentée sous la forme d'une intégrale semi-infinie, résulte de considérer que les phénomènes qui déterminent la dis-

persion du front de perçage sont : la résistance à la diffusion à l'intérieur des particules et la résistance à la diffusion autour des particules (II.41).

La concentration réduite θ_G à un certain niveau de la colonne Z et à un instant t est donnée par l'expression (41) suivante :

$$\theta_G = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp \left[-\gamma H_1(\lambda, v) \right] \sin \left[y \lambda^2 - \gamma H_2(\lambda, v) \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (121)$$

fonction de :

$$\lambda \text{ variable d'intégration ; } \theta_G = \frac{C_G}{C_{G0}} ; \quad R_G = \frac{R}{3k_G} \quad (121')$$

$$H_1 = \frac{H_{D1} + v (H_{D1}^2 + H_{D2}^2)}{(1 + v H_{D1})^2 + (v H_{D2})^2}$$

$$H_2 = \frac{H_{D2}}{(1 + v H_{D1})^2 + (v H_{D2})^2} \quad (122)$$

$$\text{où } H_{D1} = \left[\frac{\lambda [\text{sh}(2\lambda) + \sin(2\lambda)]}{\text{ch}(2\lambda) - \cos(2\lambda)} \right] - 1$$

$$H_{D2} = \frac{\lambda [\text{sh}(2\lambda) - \sin(2\lambda)]}{[\text{ch}(2\lambda) - \cos(2\lambda)]} \quad (122')$$

et fonction des paramètres sans dimension qui suivent :

$$v = \frac{3D_E' K R_{GP}}{R^2} \quad \text{paramètre de la résistance du film autour des particules} \quad (123)$$

$$\gamma = \frac{3\alpha D_E' K Z \rho_P}{R^2 u_G} \quad \text{paramètre de longueur du lit} \quad (124)$$

$$y = \frac{2D_E' (t - (Z/u_G))}{R^2} \quad \text{paramètre du temps de contact} \quad (125)$$

En premier terme, nous allons analyser avec le modèle précédent les expériences effectuées avec un diamètre $(D_P)_m = 0,1027 \text{ cm}$.

Pour pouvoir utiliser ce modèle il nous a fallu tout d'abord calculer la valeur k_G , coefficient de transfert de matière à travers le film qui entoure chaque particule.

Pour cela nous avons utilisé l'expression suivante, proposée (K3) pour calculer le coefficient de transfert de matière entre une sphère et un gaz qui se déplacent à une vitesse u_G :

$$Sh = 2 + 0.6 (Sc)^{1/3} (Re_P)^{1/2} \quad (126)$$

où $Sh = \frac{k_G D_p}{D_M}$ est le nombre de Sherwood

$Sc = \frac{\mu}{\rho_G D_M}$ est le nombre de Schmidt

et $Re_p = \frac{D_p \rho_G u_G}{\mu}$ est le nombre de Reynolds de la particule

Nous montrons dans l'annexe n° 9 que dans un lit fixe constitué par des particules d'un diamètre $(D_p)_m = 0,1027$ cm et où la vitesse de passage du gaz est $u_G = 42,5$ cm/s, la valeur de k_G est $k_G = 10,35$ cm/s.

Nous avons évalué ainsi, l'intégrale semi-infinie (41) pour différentes valeurs de D'_E et pour une valeur constante de k_G à l'aide d'un ordinateur IBM 1800.

Pour cela nous avons utilisé la méthode numérique proposée par ROSEN (R2) en tenant compte du fait que la fonction à intégrer tend vers zéro au fur et à mesure que λ croît, λ étant la variable d'intégration.

Nous avons ainsi obtenu une famille de courbes avec les différentes valeurs de γ , paramètre de longueur, fonction de D'_E .

La courbe de perçage théorique qui est la plus en accord avec les points expérimentaux nous a fourni la valeur du paramètre $\gamma = 2,9$ (tableau n° 6 et figure n° 18). Ensuite, compte tenu de la relation entre γ et D'_E nous avons calculé la valeur de D'_E , diffusivité effective de l'ozone, dans des particules de silica-gel d'un diamètre $(D_p)_m = 0,1027$ cm

$$D'_E = (0.307 \pm 0.02) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (127)$$

Nous avons constaté par ailleurs, que si l'on suppose une résistance du film nulle $v = 0$, le front de perçage ainsi obtenu peut être assimilé à celui de la figure n° 18 avec une erreur de 0,5 %. Cela est dû au fait que la valeur de v , dans le cas de nos expériences, est très faible : $v = 4,91.10^{-3}$ (annexe n° 9). Ceci revient à dire que pour le cas des particules d'un diamètre $(D_p)_m = 0,1027$ cm, le rôle de la résistance du film est négligeable.

- Influence de la dispersion axiale

D'autre part, nous avons évalué l'influence de la dispersion axiale dans le lit $(D_{ax})_G$ sur la valeur de la diffusivité effective, obtenue plus haut, avec des particules d'un diamètre $(D_p)_m = 0,1027$ cm.

Pour cela, nous avons d'abord calculé la valeur de $(D_{ax})_G$ au moyen de l'expression proposée par EDWARDS et RICHARDSON (E1) qui ont étudié la dispersion axiale dans un lit fixe constitué par de petites particules non poreuses.

Ils ont montré que pour des particules d'une taille plus grande que $(D_p)_m = 0,100$ cm, la valeur de $(D_{ax})_G$ est donnée par la loi suivante :

$$(D_{ax})_G = 0,73 D_M + \frac{0,5 D_p u_G}{1 + [(9,7 D_M)/u_G D_p]} \quad (128)$$

où D_M est dans notre cas la diffusivité moléculaire de l'ozone dans l'air
 $D_M = 0,205 \text{ cm}^2/\text{s}$ (D2)

Dans l'annexe n° 9 nous montrons que pour un $(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm}$ et une vitesse de passage du gaz $u_G = 42,5 \text{ cm/s}$ la valeur de $(D_{ax})_G$ obtenue est de $(D_{ax})_G = 1,612 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Une fois calculé $(D_{ax})_G$, nous avons déterminé son influence sur le front de perçage.

Pour cela nous avons utilisé la solution analytique proposée par BARCOCK R., GREEN D., et PERRY (B2). Ces auteurs tiennent compte dans leur modèle, des phénomènes diffusionnels suivants : résistance à l'intérieur et à la périphérie des particules et dispersion axiale dans le lit.

La solution est donnée par une intégrale semi-infinie (48) déjà décrite dans l'étude bibliographique dans le paragraphe II.41.

Nous avons constaté que le front de perçage ainsi obtenu peut être assimilé à celui de la figure n° 18, avec une erreur de 1 %.

Nous en avons conclu donc, que l'influence de $(D_{ax})_G$ et l'influence de la résistance dans le film sont négligeables.

En conséquence, le seul phénomène à considérer est la diffusion à l'intérieur des particules.

- Comparaison des résultats obtenus avec trois tailles de particules

Dans cette deuxième partie, nous avons considéré les expériences effectuées avec trois tailles de particules :

$$(D_p)_m = 0,0562 \text{ cm} ; \quad (D_p)_m = 0,0414 \text{ cm} ; \quad (D_p)_m = 0,0220 \text{ cm}$$

Du fait que dans la colonne de transport nous avons utilisé ces trois tailles, nous avons cherché à vérifier qu'en effectuant des expériences en lit fixe avec les mêmes particules on retrouvait, dans chaque cas, la même diffusivité effective que celle mesurée avec des grains d'un $(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm}$. Pour analyser ces résultats nous avons utilisé la solution de ROSEN (41).

Avec la valeur de la diffusivité effective déjà mesurée (127) nous avons défini pour chaque taille la valeur du paramètre de longueur γ .

Comme on peut le constater en (42), ce paramètre est inversement proportionnel au R^2 .

Sur les figures n° 19 et n° 20, nous avons représenté les courbes théori-

ques, déduites avec la solution de ROSEN (R1) et les points expérimentaux. Cela pour deux des trois diamètres étudiés.

Nous pouvons constater que la valeur du paramètre de longueur γ n'augmente pas dans ces trois cas, comme on pourrait le prévoir d'après le modèle de ROSEN.

Plus encore, l'écart entre la valeur prévue pour γ et la valeur déduite des fronts de perçage expérimentaux, augmente au fur et à mesure que la taille diminue :

$(D_p)_m = 0,0562 \text{ cm}$	$\gamma(\text{théorique}) = 8,82$	$\gamma(\text{exp}) \sim 5$
$(D_p)_m = 0,0414 \text{ cm}$	$\gamma(\text{théorique}) = 16,26$	$\gamma(\text{exp}) \sim 8$
$(D_p)_m = 0,0220 \text{ cm}$	$\gamma(\text{théorique}) = 57,60$	$\gamma(\text{exp}) \sim 9$

Nous pensons que ce phénomène est dû au rôle de plus en plus important que joue la ségrégation dans le lit quand le $(D_p)_m$ diminue.

Nous avons cherché à confirmer ces résultats dans la bibliographie. Nous avons ainsi constaté que le phénomène de la ségrégation avait été étudié dans les cas suivants :

a) détermination de la dispersion axiale $(D_{ax})_G$ dans un lit fixe constitué par des particules non poreuses

b) détermination des coefficients de transfert de matière en lit fixe.

Au premier cas correspond l'étude de EDWARDS et RICHARDSON (E1). Ces auteurs ont montré que :

. pour des particules d'une taille plus grande que 0,1000 cm il n'y a pas de ségrégation dans le lit,

. pour des particules d'une taille inférieure à 0,0100 cm la ségrégation joue un rôle très important déjà pour $Re > 0,005$. Cette influence croît avec la vitesse de passage du gaz dans le domaine de Re entre 0,01 et 0,2.

Cependant, ils n'ont pas effectué des expériences pour $Re > 1$ avec des particules d'une taille comprise entre 0,0100 et 0,0600 cm.

Rappelons que dans notre cas les expériences ont été effectuées avec $(D_p)_m = 0,0562 \text{ cm}$ $Re = 15,9$; $(D_p)_m = 0,0414 \text{ cm}$ $Re = 11,5$; $(D_p)_m = 0,0220 \text{ cm}$ $Re = 6,24$.

Le second cas correspond aux études effectuées par RESNICK et WHITE (R4), BAR-ILAN et RESNICK (R3), CHU (C4), RICCETI et THODOS (R5).

Ces travaux montrent que :

. pour des diamètres supérieurs ou de l'ordre de 0,1000 cm la ségrégation ne joue aucun rôle. Cela a été constaté par CHU avec un $D_p = 0,1960 \text{ cm}$ et par RICCETI et THODOS avec un $D_p = 0,0930 \text{ cm}$ avec $Re > 50$.

. pour des diamètres inférieurs à 0,1000 cm l'influence de la ségrégation augmente au fur et à mesure que la taille diminue.

A cause de ce phénomène, le nombre de Sherwood ne tend pas vers sa limite inférieure de 2. Cela a été constaté par BAR-ILAN, RESNICK avec un $D_p = 0,048$ cm et $D_p = 0,037$ cm (Re compris entre 5 et 50).

Ces travaux confirmeraient notre hypothèse que dans un lit fixe, constitué de petites particules poreuses, où le front de perçage est très abrupt les phénomènes de la ségrégation peuvent apparaître.

En conclusion :

. nous avons mesuré la diffusivité effective dans un lit constitué par des particules d'un $(D_p)_m = 0,1027$ cm. Les expériences ont été effectuées dans des conditions telles que le seule phénomène à considérer était la diffusion à l'intérieur des grains.

. nous avons constaté par ailleurs, que pour les diamètres $(D_p)_m = 0,0562$ cm, $(D_p)_m = 0,0414$ cm et $(D_p)_m = 0,0220$ cm, la ségrégation joue un rôle de plus en plus important.

Ce phénomène serait à confirmer avec un plus grand nombre d'expériences. Pour cela il faudrait varier, dans un domaine plus large, la vitesse du gaz, la taille et la structure des particules poreuses.

V.13 - CINETIQUE DE DECOMPOSITION HETEROGENE DE L'OZONE EN LIT FIXE

L'objectif de cette étude est la détermination de la loi cinétique de décomposition catalytique de l'ozone. A ce propos, nous avons supposé un ordre de réaction $n = 1$ et nous avons montré que l'ensemble des résultats obtenus en lit fixe, confirme cette hypothèse.

Pour déterminer la loi cinétique nous avons utilisé un lit fixe constitué par des particules de sable non poreuses d'un diamètre $(D_p)_m = 0,0175$ cm. La concentration d'ozone a été variée entre 100 et 700 ppm et l'humidité de l'air est restée inférieure à 30 ppm grâce à l'emploi d'un sécheur d'air.

Le lit fixe était un réacteur du type ouvert et intégral (figure n° 9).

Dans notre analyse, nous avons considéré deux phénomènes diffusionnels : vitesse de réaction chimique hétérogène et résistance à la diffusion à travers le film qui entoure chaque particule.

Un bilan de matière dans une tranche du lit fixe, nous donne l'équation différentielle suivante :

$$- u_G \frac{dC_G}{dz} = r_A \rho_p \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \quad (129)$$

$$\text{avec } r_A \text{ vitesse de la réaction catalytique } r_A = k(C_G)^n_{r=R} \quad (129')$$

Pour un ordre de réaction $n = 1$ l'expression du bilan de matière précédent peut être mise sous la forme

$$- u_G \frac{dC_G}{dz} = k_p \rho_p \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) (C_G)_{r=R} \quad (130)$$

D'autre part, le flux de transfert de matière à travers le film qui entoure la particule peut être décrit :

$$- u_G \frac{dC_G}{dz} = k_G a_v \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) (C_G - (C_G)_{r=R}) \quad (131)$$

En tenant compte des expressions (130) et (131), on obtient :

$$(C_G)_{r=R} = \left[\frac{k_G a_v}{k_p \rho_p + k_G a_v} \right] C_G \quad (132)$$

En remplaçant (132) en (130)

$$- u_G \frac{dC_G}{dz} = \left[\frac{k_G a_v k_p \rho_p}{k_p \rho_p + k_G a_v} \right] \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) C_G \quad (133)$$

Si on intègre l'expression (133) dans la colonne, on obtient :

$$\text{Log} \left(\frac{C_G}{C_{G0}} \right) = - \frac{Z}{u_G \epsilon} k_v \quad (134)$$

$$\text{où } k_v = k_t (1-\epsilon) \quad (134')$$

$$\text{avec } \frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_p \rho_p} + \frac{1}{k_G a_v} \quad (134'')$$

Avec cette équation nous avons représenté l'ensemble de nos expériences. Sur la figure n° 21 et le tableau n° 7, on peut voir que les résultats obtenus peuvent être représentés par une droite avec une erreur de $\pm 10\%$. Il en résulte

$$k_v = 2,24 \text{ (1/s)} \quad (135)$$

Nous avons étudié la cinétique de décomposition hétérogène de l'ozone avec cinq vitesses de passage du gaz u_G différentes : 48,51 (cm/s); 71,75 (cm/s); 32,57 (cm/s); 57,49 (cm/s); 64,26 (cm/s).

Du fait que les points expérimentaux s'alignent avec la dispersion mentionnée plus haut, nous pouvons constater que :

- . la cinétique de décomposition catalytique est d'ordre un et
- . le freinage diffusionnel autour des particules est négligeable.

En effet, si le rôle de k_G était important, k_v devrait augmenter avec u_G .

Pour confirmer cette dernière conclusion, nous avons calculé le coefficient de transfert de matière à travers le film k_G , grâce à l'expression suivante proposée (K3) pour le cas d'une seule bille et un gaz qui se déplace à une vitesse u_G .

$$Sh = 2 + 0.6 (Sc)^{1/3} (Re_p)^{1/2}.$$

Dans l'annexe n° 10 nous montrons le calcul de k_G pour les cinq valeurs de u_G étudiées. Les coefficients évalués sont :

$k_G = 40,06 \text{ cm/s}$	$k_G a_v = 13.900 \text{ 1/s}$
$k_G = 43,81 \text{ cm/s}$	$k_G a_v = 15.050 \text{ 1/s}$
$k_G = 37,13 \text{ cm/s}$	$k_G a_v = 12.800 \text{ 1/s}$
$k_G = 41,58 \text{ cm/s}$	$k_G a_v = 14.280 \text{ 1/s}$
$k_G = 42,64 \text{ cm/s}$	$k_G a_v = 14.610 \text{ 1/s}$

Ces coefficients sont très grands par rapport à la valeur du coefficient global $k_t = 3,74 \text{ 1/s}$.

Nous avons considéré ainsi que la réaction chimique est le phénomène déterminant de la vitesse globale.

En conclusion, l'ordre de réaction $n = 1$ est adéquat pour représenter la cinétique de décomposition catalytique de l'ozone.

Nos résultats sont d'ailleurs, en accord avec ceux qui ont été obtenus par FRYE, LAKE, ECKSTROM (F1) avec de la limaille de fer, HOVMAND, DAVIDSON (H1) avec du sable et KOBAYASHI (K2) avec du silicagel imprégné.

V.2 - ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS EN LIT TRANSPORTE

V.2.1 - ADSORPTION EN TRANSPORT PNEUMATIQUE

L'objectif de ce paragraphe est de montrer que toutes les expériences que nous avons effectuées dans une colonne à transport pneumatique, peuvent être représentées par un modèle, qui ne tient compte que d'une résistance diffusionnelle : celle qui existe à l'intérieur des particules. Cela revient à dire que, dans le domaine étudié, la ségrégation n'a pas un effet mesurable sur les performances du réacteur.

Dans une colonne à transport pneumatique où l'on adsorbe un traceur il y a un profil décroissant de concentration qui dépend de :

- . la diffusion à l'intérieur des particules,
- . la diffusion à travers le film qui entoure chaque particule,
- . la ségrégation du lit.

Nous allons montrer d'abord, que l'influence du coefficient de transfert de matière dans le film est négligeable pour le cas des expériences effectuées. Pour cela, nous allons déduire un modèle où la résistance à la périphérie et la résistance à l'intérieur des particules peuvent être représentées comme deux résistances couplées.

Le flux de matière à travers le film qui entoure les particules peut être décrit comme suit :

$$-\frac{dC_G}{dt_p} = k_G a_v \frac{u_p}{u_G} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) [C_G - (C_G)_{r=R}] \quad (136)$$

$$\text{où } t_p = Z/u_p \quad (136')$$

D'autre part, tel que nous l'avons déjà montré dans le paragraphe (III.4), la diffusion à l'intérieur des particules, au début de l'adsorption peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{d(C_p)_m}{dt_p} = a_v \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D'_E}{t_p}} [(C_p)_{r=R} - (C_p)_m] \quad (137)$$

En tenant compte de l'expression du bilan de matière dans la colonne à transport, on obtient :

$$(C_p)_m u_p (1-\epsilon) = (C_{G0} - C_G) u_G \epsilon \quad (138)$$

et étant donné que

$$(C_p)_{r=R} = K \rho_p (C_G)_{r=R} \quad (139)$$

et

$$(C_p)_m = \rho_p q \quad (140)$$

où q est la quantité d'élément adsorbable par unité de poids.

Il en résulte :

$$-\frac{dC_G}{dt_p} = a_v \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D'_E}{t_p}} \frac{u_p}{u_G} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \rho_p (K(C_G)_{r=R} - q) \quad (141)$$

Avec (136) et (141) on montre que :

$$(C_G)_{r=R} = \frac{k_G C_G + k_p \rho_p q}{k_G + K k_p \rho_p} \quad (142)$$

$$\text{où } k_p = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D'_E}{t_p}} \quad (142')$$

Si on remplace (142) dans l'équation (136) on obtient :

$$-\frac{dC_G}{dt_p} = a_v \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{u_p}{u_G} \left[\frac{k_G k_p K_{op}}{k_G + k_p K_{op}} \right] \left[C_G - \frac{q}{K} \right] \quad (143)$$

d'où

$$-\frac{dC_G}{dt_p} = a_v \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{u_p}{u_G} k_t \left[C_G - \frac{q}{K} \right] \quad (144)$$

$$\text{avec } \frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_p K_{op}} \quad (144')$$

Nous pouvons constater en (142') que k_p est inversement proportionnel à la racine du temps. Cela nous montre qu'aux temps courts la conductance à l'intérieur des particules peut devenir très grande et qu'en conséquence, le rôle de la résistance dans le film, au début de l'adsorption, doit être considéré.

Pour comparer les deux conductances nous avons choisi de l'ensemble de nos expériences celle où l'influence de k_G est plus importante, soit :

$$\begin{aligned} Z &= 13 \text{ cm} & u_G &= 626 \text{ cm/s} & u_p &= 532 \text{ cm/s} \\ (D_p)_m &= 0,0562 \text{ cm} & t_p &= 0,0244 \text{ s} \end{aligned}$$

Nous avons calculé k_G à partir de la formule établie par JONES et SMITH (J1)

$$Sh = 2 + 0.25 [Re_p Re_t^{1/2} Sc]^{1/3} \quad (145)$$

où Re_p est le nombre de Reynolds des particules qui, dans le cas de la colonne

$$\text{à transport pneumatique s'exprime } Re_p = \frac{(u_G - u_p) (D_p)_m \rho_G}{\mu} \quad (145')$$

$$\text{et } Re_t \text{ est le nombre de Reynolds du tube } Re_t = \frac{u_G D_t \rho_G}{\mu} \quad (145'')$$

Cette expression a été déterminée à partir des mesures effectuées par JONES en sublimant des sphères de naphtaline et d'acide benzoïque situées dans un rotamètre à faible concentration des grains et à forte vitesse du gaz (6 à 15 m/s).

Nous avons obtenu donc, pour la condition expérimentale choisie, les valeurs suivantes :

$$Re_p = 35,2 ; Re_t = 8.350 ; Sh = 6,5 ; k_G = 23,70 \text{ cm/s}$$

$$\text{D'autre part, nous avons évalué } k_p, \text{ avec la formule (142')} \quad k_p = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D'_E}{t_p}}$$

$$\text{où } D'_E = 0,307 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (V.12)$$

La valeur de k_p ainsi obtenue est $k_p = 0,535 \text{ cm/s}$.

Nous pouvons conclure donc, que dans la condition expérimentale, la plus défavorable, l'erreur commise en négligeant le coefficient de transfert de matière à la périphérie des particules, est de 2.2 %.

Cela nous permet de ne pas considérer l'influence de k_G dans l'analyse qui suit.

En conséquence nous avons fait l'interprétation de nos résultats expérimentaux avec un modèle qui ne tient compte que d'une seule résistance diffusionnelle, celle qui existe à l'intérieur des particules.

Pour cela, nous avons utilisé la formule approximative "solution N° 3" (113) déjà déduite dans le paragraphe III.4.

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \frac{1}{1+B} \exp \left[- \left(\frac{1+B}{B} \right) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau'} + \left(\frac{B-1}{\pi B} \right) \tau' \right] \right] \quad (146)$$

$$\text{où } \tau' = (a_v)_m^2 \frac{D_E' t_p}{E} \quad (146')$$

L'expression précédente peut être mise sous la forme :

$$\text{Log} \left[\frac{\theta_G - \theta_{Geq}}{1 - \theta_{Geq}} \right] = - \left(\frac{1+B}{B} \right) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau'} + \left(\frac{B-1}{\pi B} \right) \tau' \right] \quad (147)$$

L'analyse de chaque profil expérimental, constitué par un ensemble de mesures de concentration aux différents niveaux de la colonne, a été réalisée en appliquant la méthode de moindres carrés à l'équation (147). Il en résulte ainsi, une équation cubique dont la solution nous a fourni la valeur de D_E' qui correspond à chaque profil.

Sur la figure n° 22 et le tableau n° 11 nous montrons l'ensemble des valeurs de D_E' .

Nous pouvons constater que la valeur moyenne de D_E' est égale à $0,294 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \pm 0,05$, pour les trois solides étudiés $(D_p)_m = 0,0562 \text{ cm}$, $(D_p)_m = 0,0414 \text{ cm}$ et $(D_p)_m = 0,0220 \text{ cm}$. Cette valeur est très voisine de celle obtenue, en lit fixe, avec des particules d'un diamètre $(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm}$. Il faut rappeler que dans ce dernier cas, la dispersion du front de perçage n'est fonction que de la résistance à la diffusion à l'intérieur du solide.

Comme on peut le voir d'après les résultats donnant D_E' , il y a une dispersion de $\pm 15 \%$ sur la valeur de D_E' . Mais cette dispersion est due aux erreurs de mesures, tel qu'il est montré dans le calcul d'erreurs effectué dans l'annexe n° 12.A.

Il est d'autre part important de noter que la diffusivité effective D_E' obtenue n'est fonction ni de la vitesse du gaz, ni de la taille des particules, ni de la concentration et la vitesse du solide.

Quant à la ségrégation, nous pouvons dire que nous avons effectué la majeure partie d'expériences avec un régime où le transport se faisait par "paquets".

En effet, nous avons constaté visuellement que dans toutes les expériences effectuées à une vitesse du gaz inférieure à 6 m/s et à une concentration en solide comprise entre 2 % et 7 %, il y avait apparition d'agglomérats, qui se formaient et se détruisaient très rapidement.

Par ailleurs, nos observations sont en accord avec l'étude actuellement en cours de M. Y. YOUSFI (Y2). D'après les expériences qu'il a réalisées il y aurait un régime de transport par paquets entre 2 m/s et 5,5 m/s de vitesse du gaz pour une concentration comprise entre 2 % et 7 %.

Nous pouvons en conclure que dans nos conditions expérimentales :

- . la ségrégation bien que visuellement observable, n'a pas cependant un effet mesurable sur les performances du réacteur,
- . le seul phénomène diffusionnel à considérer est bien la diffusion dans les pores du solide.

Il convient maintenant d'examiner, si notre étude constitue un test suffisamment sévère des performances d'un réacteur industriel.

Une analyse critique des profils d'adsorption nous a permis de constater que la meilleure précision était celle obtenue entre 1/5 et 3/5 de la hauteur totale du profil.

C'est pourquoi nous avons déterminé quantitativement la sévérité de notre test en assimilant l'adsorption à une réaction catalytique d'ordre un, qui aurait la même vitesse dans cette zone-là.

Nous avons réalisé cette analyse pour le cas de l'expérience d'adsorption suivante :

$$u_p = 3,98 \text{ m/s} \quad u_G = 5,06 \text{ m/s} \quad (1-\epsilon) = 0,0479 \quad (D_p)_m = 0,0562 \text{ cm}$$

Au niveau $Z = 25 \text{ cm}$, qui correspond à la zone de meilleure précision du profil, la vitesse d'adsorption est

$$\frac{\Delta \theta_G}{\Delta Z} = 0,50.10^{-2} \text{ (1/cm)}$$

La réaction d'ordre un "équivalente", qui aurait la même vitesse à ce même niveau de la colonne aurait une activité catalytique,

$$k_v = \frac{0,50.10^{-2} \text{ (1/cm)} \times 484 \text{ (cm/s)}}{0,845} = 2,86 \text{ (1/s)}$$

Si cette même réaction est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales mais dans un réacteur industriel de 20 m de hauteur, la conversion à la sortie sera de 99,9992 %.

Cela prouve que les expériences d'adsorption effectuées à l'échelle de laboratoire, constituent un test suffisamment sévère des performances du réacteur industriel.

V.22 - DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'OZONE EN TRANSPORT PNEUMATIQUE

Les expériences de décomposition catalytique de l'ozone effectuées sur un support poreux $(D_p)_m = 0,022$ cm imprégné d'oxyde ferrique, avaient pour but la vérification des conclusions déjà tirées des expériences d'adsorption en lit transporté.

Pour cela nous avons comparé, dans chaque condition expérimentale, l'activité catalytique dans le lit transporté avec celle obtenue dans un lit fixe constitué par les mêmes particules poreuses.

Dans une colonne à transport où l'on décompose l'ozone sur silicagel imprégné d'oxyde ferrique nous avons pu distinguer deux parties :

a) dans la première l'adsorption est très importante, et par conséquent c'est la diffusion à l'intérieur des pores qui freine le processus,

b) dans la deuxième partie, c'est la réaction qui détermine la vitesse globale du phénomène. Cela du fait que la décomposition catalytique est beaucoup moins rapide que la diffusion dans les pores.

Nous nous sommes intéressés à cette deuxième partie en faisant des mesures de concentration au delà de la première des zones que nous venons de décrire. Nous avons effectué l'analyse de nos expériences avec un modèle qui ne considère que la vitesse de la réaction chimique.

Cela revient à dire que l'influence de la diffusion à travers le film et de la diffusion à l'intérieur des particules est négligeable.

Dans l'Annexe n° 11 nous montrons que ces deux phénomènes ne doivent pas être considérés, dans le domaine étudié.

Un bilan de matière dans une tranche différentielle du lit transporté nous donne le système d'équations suivant :

- Bilan de matière dans le gaz

$$u_G \frac{dC_G}{dz} = - \frac{3}{R} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \beta D_E \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (148)$$

- Bilan de matière dans le solide

$$(1-\epsilon) u_p \frac{d(C_p)_m}{dz} - \frac{3}{R} (1-\epsilon) \beta D_E \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} = - k_v C_G \quad (149)$$

où $k_v = k_p (1-\epsilon)$ est la constante de vitesse (fictive) de la réaction homogène équivalente (149')

Conditions aux limites

$$Z = 0 \quad C_G = C_{G0} \quad ; \quad (C_p)_m = (C_p)_{m0} \quad (150)$$

$$r = R \quad C_i = C_G \quad (151)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (152)$$

Avec (148) et (149) nous avons obtenu :

$$\epsilon u_G \frac{dC_G}{dZ} + u_p (1-\epsilon) \frac{d(C_p)_m}{dZ} = - k_v C_G \quad (153)$$

Du fait qu'il n'y a pas de freinage diffusionnel à l'intérieur des particules :

$$(C_i)_m = \frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} C_i dV_p = C_G \quad (154)$$

D'autre part, en supposant que la vitesse de désorption est infiniment rapide :

$$(C_p)_m = K\rho_p (C_i)_m \quad (155)$$

Si on remplace (154) et (155) en (153) il en résulte :

$$[\epsilon u_G + K\rho_p u_p (1-\epsilon)] \frac{dC_G}{dZ} = - k_v C_G \quad (156)$$

Nous pouvons donc intégrer l'expression (156) et obtenir ainsi :

$$\text{Log} \frac{C_G}{C_{G0}} = - \frac{k_v Z}{u_p K\rho_p (1-\epsilon) + \epsilon u_G} \quad (157)$$

$$\text{où } k_v = k\rho_p (1-\epsilon) \quad (157')$$

Dans chacune des expériences de décomposition catalytique de l'ozone, dont nous montrons les conditions dans le Tableau n° 12, nous avons calculé la valeur de la constante k_v au moyen de la méthode de moindres carrés.

Les valeurs de k_v ainsi obtenues (Figure n° 23) sont les suivantes :

$$k_v = 0,611 \text{ 1/s}, \quad k_v = 1,045 \text{ 1/s}, \quad k_v = 0,755 \text{ 1/s} \text{ et } k_v = 0,465 \text{ 1/s}$$

A partir de ces valeurs nous pouvons déduire la constante d'activité catalytique par unité de poids de catalyseur $k = \frac{k_v}{(1-\epsilon)\rho_p}$.

La valeur de k ainsi obtenue est, en moyenne de $17,2 \pm 1,5 \text{ cm}^3/\text{gr.s}$ pour le solide étudié ($D_p)_m = 0,0220 \text{ cm}$ (Tableau n° 12).

Cette valeur est très voisine de la constante d'activité chimique obtenue, en lit fixe, soit $k = 16,1 \text{ cm}^3/\text{gr.s}$. Rappelons que, le lit fixe était constitué

par un échantillon de particules poreuses prélevées de la colonne à transport.

L'écart entre la valeur de l'activité catalytique en lit fixe et celle du lit transporté, est bien compris dans la dispersion due aux erreurs des mesures. Dans l'Annexe n° 12-B nous montrons qu'il est bien ainsi.

Nous avons effectué quatre séries d'expériences (Tableau 12) dont trois avaient pour but de montrer l'influence de la concentration sur le régime du fonctionnement du réacteur.

Pour cela nous avons choisi les conditions suivantes :

$$\begin{array}{lll} u_G = 2,12 \text{ m/s} & u_p = 1,59 \text{ m/s} & (1-\epsilon) = 0,0750 \\ u_G = 1,98 \text{ m/s} & u_p = 1,61 \text{ m/s} & (1-\epsilon) = 0,0508 \\ u_G = 2,08 \text{ m/s} & u_p = 1,68 \text{ m/s} & (1-\epsilon) = 0,0295 \end{array}$$

Nous voyons donc, qu'avec des vitesses du gaz et des particules très voisines la concentration du solide a été fortement modifiée.

Dans les trois cas, nous avons observé la formation d'agglomérats de solide. Par ailleurs, nous avons pu constater visuellement que l'importance de la ségrégation augmente avec la concentration.

Cependant, le fait que dans les trois cas nous avons retrouvé l'activité du lit fixe, nous permet d'affirmer que la ségrégation dans le lit transporté n'a pas un effet mesurable sur la performance du réacteur, dans le domaine étudié.

D'autre part nous avons voulu constater s'il y avait un effet de la vitesse du gaz et de la vitesse des particules qu'il fallait considérer.

Pour cela nous avons effectué la 4ème série d'expériences avec

$$u_G = 3,65 \text{ m/s} \quad u_p = 3,03 \text{ m/s} \quad (1-\epsilon) = 0,0367$$

Nous avons encore une fois, obtenu la même valeur de k que dans le cas du lit fixe.

Nous pouvons en conclure donc, que dans le domaine étudié le seul phénomène à considérer est bien la vitesse de la réaction chimique.

Il nous faut maintenant considérer si la réaction de décomposition catalytique de l'ozone effectuée à l'échelle de laboratoire, constitue un test suffisamment sévère des performances du réacteur industriel.

Pour cela, nous avons choisi dans l'ensemble des expériences réalisées, la condition suivante :

$$u_p = 1,59 \text{ m/s} \quad u_G = 2,12 \text{ m/s} \quad (1-\epsilon) = 0,0295$$

où la valeur de k_v obtenue est $k_v = 0,611 \text{ s}^{-1}$.

Si on effectue cette même réaction dans les mêmes conditions expérimentales mais dans un réacteur industriel de 20 m de hauteur la conversion à la sortie, donnée par l'équation (157) sera de 99,45 %.

Cela nous permet de constater que les expériences de décomposition catalytique ont constitué aussi un test adéquat.

CONCLUSION

Le réacteur à transport pneumatique pourrait être très utilisé pour effectuer certaines réactions fortement exothermiques. Il est cependant à prévoir que son utilisation optimale serait toujours à forte concentration de catalyseur et à faible vitesse du gaz.

Dans ces conditions opératoires, il apparaît des agglomérats de solide, visuellement observables, qui se forment et se détruisent rapidement.

Nous avons donc entrepris une étude du réacteur opérant dans ce régime.

L'étude bibliographique nous a permis de constater qu'un seul auteur (V2) avait précédemment étudié partiellement ce problème.

Nous avons entrepris l'étude des phénomènes diffusionnels avec deux méthodes expérimentales : la décomposition catalytique de l'ozone et l'adsorption de l'ozone sur un support poreux.

A notre connaissance, cette dernière technique n'avait pas été utilisée jusqu'ici dans l'étude d'un réacteur gaz-solide.

L'interprétation de nos résultats expérimentaux nous a conduit à développer les équations du transfert de matière entre un gaz et un solide se déplaçant à co-courant.

Nous avons, par ailleurs obtenu, grâce à une méthode mathématique originale, des formules approximatives permettant de tenir compte de l'influence de la forme géométrique des grains et de la dispersion granulométrique de l'échantillon solide.

Il nous a paru intéressant de compléter cette étude en déduisant un modèle dit "cinétique" qui permet d'analyser le phénomène d'adsorption à partir des concentrations moyennes des deux phases.

La comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs calculées en négligeant l'effet de la ségrégation, nous a montré que l'accord était bon et que par conséquent la ségrégation ne joue pas un rôle important dans le fonctionnement du réacteur.

Notre étude a été effectuée en mettant en oeuvre des phénomènes relativement rapides et constitue donc un test suffisamment sévère des performances d'un réacteur industriel de ce type.

En conclusion, nous pensons qu'à partir de ce travail les études futures sur ce réacteur devraient porter plus particulièrement sur l'hydrodynamique et sur le transfert de chaleur à la paroi.

NOMENCLATURE

- a_v aire spécifique externe (cm^2/cm^3)
 $(a_v)_m$ aire spécifique externe moyenne pondérée (cm^2/cm^3)
 $B = \frac{\epsilon}{K_{\rho p}(1-\epsilon)}$ pour le bac agité ; $B = \frac{\epsilon u_G}{u_p K_{\rho p}(1-\epsilon)}$ pour le lit transporté et le lit mobile
 $B_j = \frac{\epsilon u_G}{(1-\epsilon)_j K_{\rho p} u_p}$ pour le lit à large granulométrie
 C_i concentration de l'élément adsorbable dans le volume des pores (mol/cm^3)
 $(C_i)_{r=R}$ concentration de l'élément adsorbable dans le volume des pores en $r = R$ (mol/cm^3)
 C_{ij} concentration de l'élément adsorbable dans le volume des pores des particules de rayon R_j , pour le cas du lit à large granulométrie
 C_{ic} concentration de l'élément adsorbable dans le volume des pores des particules avec une concentration constante à la périphérie (mol/cm^3)
 $(C_i)_m$ concentration moyenne de l'élément adsorbable dans le volume des pores (mol/cm^3)
 $\bar{C}_i$ transformée de Laplace de C_i
 C_G concentration de l'élément adsorbable dans le gaz (mol/cm^3)
 C_{GO} concentration de l'élément adsorbable dans le gaz au niveau $Z = 0$ (mol/cm^3)
 C_{Geq} concentration de l'élément adsorbable dans le gaz à l'équilibre (mol/cm^3)
 $(C_G)_{r=R}$ concentration de l'élément adsorbable dans le gaz à la périphérie de la particule, soit en $r = R$ (mol/cm^3)
 $\bar{C}_G$ transformée de Laplace de C_G
 C_p concentration de l'élément adsorbable dans une particule solide (mol/cm^3)
 C_{pc} concentration de l'élément adsorbable dans une particule solide ayant une concentration constante à la périphérie (mol/cm^3)
 $(C_{pc})_m$ concentration moyenne de l'élément adsorbable dans une particule solide ayant une concentration constante à la périphérie (mol/cm^3)
 $(C_p)_m$ concentration moyenne de l'élément adsorbable dans une particule solide (mol/cm^3)
 $(C_p)_{m0}$ concentration moyenne de l'élément adsorbable dans une particule solide au niveau $Z = 0$ (mol/cm^3)

$(C_p)_{r=R}$	concentration de l'élément adsorbable dans une particule solide, en $r = R$ (mol/cm ³)
$(D_{ax})_G$	dispersion axiale du gaz (cm ² /s)
D_E	diffusivité effective de l'ozone dans le volume des pores (cm ² /s)
D'_E	diffusivité effective de l'ozone dans le solide = $\frac{\beta D_E}{K \rho_p}$ (cm ² /s)
D_M	diffusivité moléculaire (cm ² /s)
D_p	diamètre d'une particule (cm)
$(D_p)_m$	diamètre moyen d'un échantillon solide (cm)
D_t	diamètre du tube (cm)
E	énergie d'activation (kcal/mol)
F	débit total du gaz (mol/s)
h	paramètre du type "critère de Thiele" = $R \sqrt{\frac{k_{ads} \rho_p}{D'_E}}$
I_0	fonction de Bessel d'ordre zéro et d'argument imaginaire
I_1	fonction de Bessel d'ordre un et d'argument imaginaire
J_0	fonction de Bessel ordinaire et d'ordre zéro
J_1	fonction de Bessel ordinaire et d'ordre un
K	constante d'équilibre (cm ³ /gr)
k	constante d'activité catalytique définie par unité de poids du catalyseur (cm ³ /gr.s)
k_v	constante de la réaction homogène équivalente (1/s)
k_{ads}	constante de la vitesse d'adsorption (cm ³ /gr.s)
k_1, k_2	constantes de l'équation cinétique définies pour le bac agité et le lit transformé
k'_1, k'_2	constantes de l'équation cinétique définies pour le lit mobile
k_G	coefficient de transfert de matière dans le film (cm/s)
k_p	coefficient de transfert de matière dans le solide (cm/s)
L	hauteur totale de la colonne (cm)
m	poids de l'échantillon solide (gr)
q	quantité de l'élément adsorbable par unité de poids (mol/gr)
R	rayon de la sphère ou du cylindre infini
R^*	rayon de référence
R_m	rayon moyen d'un échantillon solide, défini par (98) (cm)
R_j	rayon des particules de la fraction volumique $(1-\epsilon)_j$, pour le lit à large granulométrie
r	distance du centre à un point quelconque de la sphère ou du cylindre infini (cm)

r_A	vitesse de la réaction catalytique par unité de poids de solide (mol/gr.s)
Re_p	nombre de Reynolds de la particule = $\frac{D_p \rho_G u_G}{\mu}$ pour le lit fixe $\frac{d_p \rho_G (u_G - u_p)}{\mu}$ pour le lit à transport pneumatique
Re_t	nombre de Reynolds du tube = $\frac{u_G D_t \rho_G}{\mu}$
R_G	résistance dans le film $\frac{R}{3k_G}$ (1/s)
s_p	variable de Laplace pour le cas de la <u>plaque plane infinie</u>
s_c	variable de Laplace pour le cas du <u>cylindre infini</u>
s_s	variable de Laplace pour le cas de la <u>sphère</u>
S_j	surface extérieure d'une particule de rayon R_j
Sh	nombre de Sherwood = $\frac{k_G D_p}{D_M}$
Sc	nombre de Schmidt = $\frac{\mu}{\rho_G D_M}$
T	température absolue (°K)
t	temps (s)
t_p	temps de séjour d'une particule (s)
t_G	temps de séjour du gaz (s)
u_p	vitesse d'une particule solide (cm/s)
u_G	vitesse linéaire du gaz (cm/s)
V_p	volume d'une particule solide (cm ³)
V_{pj}	volume d'une particule de rayon R_j (cm ³)
W_p	variable dans le domaine de Laplace définie par (87)
W_c	variable dans le domaine de Laplace définie par (88)
W_s	variable dans le domaine de Laplace définie par (89)
x	distance de l'axe à un point quelconque de la plaque plane infinie
X	demi-épaisseur de la plaque plane infinie
y	paramètre du temps de contact = $\frac{2D_E^{\frac{1}{2}}(t - (Z/u_G))}{R^2}$
Z	hauteur de la colonne (cm)

α	$= \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$
α_R	racine réelle de (27")
α'	$= \frac{3k_G}{Rk_{up}\rho_p} \left(\frac{1-B}{B}\right)$
α_K	racine imaginaire non nulle
β	porosité interne d'une particule solide (cm ³ /cm ³)
γ	paramètre de longueur du lit $= \frac{3\alpha D_E' K_{op} Z}{R^2 u_G}$
ΔH	chaleur de réaction
ε	porosité du lit (cm ³ /cm ³)
$(1-\varepsilon)$	concentration du solide dans la colonne (cm ³ /cm ³)
$(1-\varepsilon)_j$	concentration des particules de rayon R_j dans le lit à large granulométrie (cm ³ /cm ³)
η	facteur d'efficacité de Thiele
θ_G	concentration réduite du gaz $= \frac{C_G}{C_{G0}}$
$\bar{\theta}_G$	transformée de θ_G
θ_{Geq}	concentration réduite du gaz à l'équilibre $\frac{C_{Geq}}{C_{G0}}$
θ_{Geq0}	concentration réduite du gaz à l'équilibre au niveau $Z = 0$, $\theta_{Geq0} = -$
θ_i	concentration réduite de l'élément adsorbable dans le volume des pores $\frac{C_i}{C_{G0}}$
$\bar{\theta}_i$	transformée de θ_i
θ_{ij}	concentration réduite de l'élément adsorbable dans le volume des pores pour le cas de particules de rayon R_j , dans le lit à large granulométrie $= \frac{C_{ij}}{C_{G0}}$
$\bar{\theta}_{ij}$	transformée de θ_{ij}
θ_p	concentration réduite de l'élément adsorbable dans une particule solide
$(\theta_p)_m$	concentration réduite <u>moyenne</u> de l'élément adsorbable dans une particule solide
$\bar{\theta}_p$	transformée de θ_p
λ	variable d'intégration
μ	viscosité du gaz (gr/cm.s)
ν	paramètre de la résistance du film $= \frac{3D_E' K_{op} R_G}{R^2}$
ρ_G	densité du gaz (gr/cm ³)
ρ_p	densité apparente d'une particule poreuse (gr/cm ³)
τ'	temps réduit $= a_v^2 \frac{D_E'}{R^2}$

τ_p temps réduit pour la plaque plane infinie $= \frac{D_E' t}{X^2}$

τ_c temps réduit pour le cylindre infini $= \frac{D_E' t}{R^2}$

τ_s temps réduit pour la sphère $= \frac{D_E' t}{R^2}$

ϕ critère de Thiele modifié défini par (A 136)

ψ rayon réduit $\frac{r}{R}$

ψ_j rayon réduit $\frac{r}{R_j}$ dans le lit à large granulométrie

Ω_j rapport entre un rayon de référence R^* et le rayon R_j de la fraction volumique $(1-\epsilon)_j$; $\Omega_j = \frac{R^*}{R_j}$ dans le lit à large granulométrie

BIBLIOGRAPHIE

- (B1) BERTHIER G. - Problèmes liés à la détermination des coefficients d'auto-diffusion dans les solides par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes - J. Ch. Phys. Tome 49, p. 527 (1952)
- (B2) BABCOCK H., GREEN D., PERRY R.H. - Longitudinal dispersion mechanisms in packed beds - A.I.Ch.E. Journal, vol. 12 n° 5, p. 922 (1966)
- (B3) BAR-ILAN, RESNICK - Gas phase mass transfer in fixed bed at low Reynolds number - IEC vol. 49 n° 2, p. 313 (1957)
- (B4) BUNN et autres - Texaco's fluid catalytic cracking process - Chem. Eng. Engng. Progress vol. 65 n° 6 (1969)
- (C1) CARSLAW et JAEGER - Conduction of heat in solids - Oxford at the Clarendon Press
- (C2) CARMAN et HALL - Measurement of diffusion coefficients - Proc. Roy. Soc. 222 A, p. 109 (1954)
- (C3) CALDERBANK, TOOR, LANCASTER - Reactions kinetics in gas-fluidized catalytic bed experimental - Proceeding of International Symposium of Fluidization, p. 652 (1967)
- (C4) CHU, KALIL, WETTEROTH - Chem. Engng. Progress vol. 46, p. 139 (1950)
- (D1) de LASA H. - Etude de la cinétique de décomposition de l'ozone - D.E.A. Nancy (1969)
- (D2) DAVIDSON J.F., HARRIDSON - Fluidised particles - Cambridge University Press p. 107 (1963)
- (E1) EDWARDS et RICHARDSON - Gas dispersion in packed beds - Chem. Eng. Sci. vol. 23, p. 109 (1968)
- (F1) FRYE, LAKE, ECKSTROM - Gas-solid contracting with ozone decomposition reaction - A.I.Ch.E. Journal vol. 4, p. 403 (1958)
- (G1) GLUECKAUF E. - Theory of chromatography - part. 16 - Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography - Trans. of the Faraday Society vol. 51, p. 1540 (1955)
- (G2) GARRETT - Gasoline from coal via the synthol process - Chem. Engng. Process vol. 56 n° 4, p. 39 (1960)
- (H1) HOVMAND et DAVIDSON - Chemical conversion in a slugging fluidised beds - Trans. Instn. Chem. Engrs. vol 46 (1963)
- (H2) HIESTER et VERMEULEN - Saturation performance of ion - Exchange and adsorption columns - Chem. Engng. Process vol. 48 n° 10, p. 505 (1952)
- (J1) JONES B.J., SMITH W. - Mass transfer from solids freely suspended in an air stream - Interaction between solids and particles, Inst. Chem. Engrs. p. 190 (1961)

- (J2) JURY S. - An improved version of the rate equation for molecular diffusion in a dispersed phase - A.I.Ch.E. Journal vol. 13 n° 6, p. 1124 (1967)
- (K1) KASTEN P., AMUNDSON N.R. - Analytical solution for simple systems in moving bed absorbers - Ind. Eng. Chem. vol. 44 n° 7, p. 1704 (1952)
- (K2) KOBAYASHI, IZAWA - Performance of gas-solid fluidised beds catalytic reactions in relation to its residence time characteristics - Chem. Eng. (Japan) vol. 30, p. 656 (1966)
- (K3) KUNII D., LEVENSPIEL O. - Bubbling bed model for kinetic process in fluidised beds - IEC Proc. Des. Develop. vol. 7 n° 4, p. 481 (1968)
- (M1) MARCH et WEAVER - Phys. Rev. vol. 31, p. 1072 (1928)
- (M2) MA et EVANS - Transient diffusion from a well-stirred reservoir to a body of arbitrary shape - A.I.Ch.E. Journal vol. 14 n° 6, p. 956 (1968)
- (M3) MUNRO D., AMUNDSON N.R. - Solid fluid heat exchange in moving beds - Ind. Eng. Chem. vol. 42 n° 8, p. 1481 (1950)
- (M4) MILLER C.O., CLUMP C.W. - A liquid phase adsorption study of the rate of diffusion of phenol from aqueous solution into activated carbon - A.I.Ch.E. Journal vol. 16 n° 2, p. 169 (1970)
- (M5) MASAMUNE S. et SMITH - Transient mass transfer in a fixed bed - Ing. and Eng. Chemistry Fund. vol. 3 n° 2, p. 179 (1964)
- (M6) MASAMUNE S. et SMITH - Adsorption rate studies. Interaction of diffusion and surface processes - A.I.Ch.E. Journal vol. 11 n° 1, p. 34 (1965)
- (M7) MASAMUNE S. et SMITH - Adsorption of rate studies. Significance of pore diffusion - A.I.Ch.E. Journal vol. 10 n° 2, p. 246 (1964)
- (M8) MASAMUNE S. et SMITH - Adsorption of ethyl alcohol on silica gel - A.I. Ch.E. Journal vol. 11 n° 1, p. 41 (1965)
- (N1) NAUMAN E.B. et COLLINGE - Chem. Engng. Sci. vol. 23, p. 1309 (1968)
- (O1) ORCUTT, DAVIDSON, PIGFORD - Reactions time distributions in fluidised catalytic reactions - Chem. Engng. Symposium Series n° 8 vol. 58, p. 2
- (P1) PATERSON S. - The heating or cooling of a solid sphere well-stirred fluid - Proc. Phys. Sec. Vol. 59, p. 50 (1947)
- (P2) PERRY - Chemical Engineering Handbook Mc Graw Hill p. 9-59 (1963)
- (R1) ROSEN - Diffusion into spherical particles - Journal of Chemical Physics vol. 20 n° 3, p. 387 (1952)
- (R2) ROSEN - General numerical solution for solid diffusion in fixed beds - Ind. and Eng. Chemistry vol. 46 n° 8, p. 1590 (1954)
- (R3) ROSE P.L. - Chemical reactions in a bubbling fluidized beds - Dissertation University of Cambridge (1965)
- (R4) RESNICK W., WHITE R. - Chem. Engng. Progress vol. 45, p. 377 (1949)

- (R5) RICCETTI - THODOS - A.I.Ch.E. Journal vol. 7, p. 442 (1961)
- (S1) SCHNEIDER P. et SMITH J.M. - Adsorption rate constants from chromatography
A.I.Ch.E. Journal vol. 14 n° 5, p. 762 (1968)
- (S2) STUART F.X., CAMP D.T. - Comparison of kinetic and diffusional models for
packed bed adsorption - I & EC Fund. vol. 6 n° 1, p. 156
(1967)
- (S3) SOLAR BAEZA M.A. - Etude du transport pneumatique vertical à forte concen-
tration du solide - Thèse Docteur-Ingénieur, Nancy (1970)
- (S4) SCHWAB et HARTMAN - Catalytic decomposition of ozone - Zeitschrift für
physikalische Chemie Bd 6, S 56 (1956)
- (T1) THORNTON D.T. - Extract P-xylene with Parex - Hydrocarbon Processing,
p. 151 (Nov. 1970)
- (V1) VOLPICELLI G. - Sui reattori catalitici con letto a getto ad alimentazione
continua e pulsante - Ingegneria Chimica Italiana vol. 1 n° 2
Marzo-Aprile (1965)
- (V2) VAN ZOONEN D. - Measurements of diffusional phenomena and velocity profil
on vertical riser - Interaction between fluids and particles
Instn. Chem. Engrs. p. 64 (1962)
- (Y1) YOON S., KUNII D. - Physical adsorption in a moving bed of fine adsorbents
I & EC Des. Develop. vol. 10 n° 1, p. 64 (1971)
- (Y2) YOUSFI Y. - Communication personnelle
- (W1) WEISZ P.B., HICKS J.S. - The behaviour of porous catalyst particles in view
of internal mass and heat diffusion effects - Chem. Eng. Sci.
vol. 17, p. 265 (1962)

ANNEXES

ADSORPTION DANS UN LIT TRANSPORTE DONT LES PARTICULES

ONT LA MEME TAILLE

Nous allons résoudre le système d'équations différentielles déduites à partir du bilan de matière, effectué dans une tranche de la colonne de transport pneumatique, au moyen de la méthode de Laplace.

Pour cela nous allons écrire en coordonnées réduites les équations (55) et (63), déjà présentées dans le paragraphe (III-1).

Les expressions qui en résultent sont fonctions de :

$$B = \frac{\epsilon u_G}{(1-\epsilon)K \rho_p u_p} \quad , \quad D'_E = \frac{\beta D_E}{K \rho_p} \quad ; \quad \tau_s = \frac{Z D'_E}{u_p R^2}$$

$$\theta_G = \frac{C_G}{C_{G0}} \quad , \quad \theta_i = \frac{C_i}{C_{G0}} \quad ; \quad \psi = \frac{r}{R} \quad (A-1)$$

- Bilan de matière dans la phase gazeuse

$$\frac{3}{B} \left. \frac{\partial \theta_i}{\partial \psi} \right|_{\psi=1} = - \frac{d\theta_G}{d\tau_s} \quad (A-2)$$

- Bilan de matière dans la phase solide

$$\frac{1}{\psi^2} \left[2\psi \frac{\partial \theta_i}{\partial \psi} + \psi^2 \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial \psi^2} \right] = \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau_s} \quad (A-3)$$

- Conditions aux limites

$$\tau_s = 0 \quad \theta_G = 1 \quad (A-4)$$

$$\tau_s = 0 \quad \theta_i = 0 \quad (A-5)$$

$$\psi = 1 \quad \theta_i = \theta_G \quad (A-6)$$

$$\psi = 0 \quad \frac{\partial \theta_i}{\partial \psi} = 0 \quad (A-7)$$

Nous prenons la transformée de Laplace des expressions (A-2), (A-3) et des conditions aux limites. Il en résulte :

$$\Psi^2 \frac{d^2 \bar{\theta}_i}{d\Psi^2} + 2\Psi \frac{d\bar{\theta}_i}{d\Psi} - \Psi^2 s_s \bar{\theta}_i = 0 \quad (\text{A-8})$$

$$- \frac{3}{B} \frac{d\bar{\theta}_i}{d\Psi} \Big|_{\Psi=1} = \bar{\theta}_G s_s - 1 \quad (\text{A-9})$$

- Conditions aux limites :

$$\Psi = 1 \quad \bar{\theta}_i = \bar{\theta}_G \quad (\text{A-10})$$

$$\Psi = 0 \quad \frac{d\bar{\theta}_i}{d\Psi} = 0 \quad (\text{A-11})$$

(A-8) est une équation différentielle avec une solution du type :

$$\bar{\theta}_i = A \frac{\text{sh}(\Psi \sqrt{s_s})}{\Psi \sqrt{s_s}} + D \frac{\text{ch}(\Psi \sqrt{s_s})}{\Psi \sqrt{s_s}} \quad (\text{A-12})$$

Avec la deuxième condition aux limites, nous pouvons montrer que $D = 0$
Par conséquent :

$$\bar{\theta}_i = \frac{A \text{sh}(\Psi \sqrt{s_s})}{\Psi \sqrt{s_s}} \quad (\text{A-13})$$

Dérivons cette dernière expression par rapport à Ψ en $\Psi = 1$:

$$\frac{d\bar{\theta}_i}{d\Psi} \Big|_{\Psi=1} = - \frac{A}{\sqrt{s_s}} \text{sh}(\sqrt{s_s}) + A \text{ch}(\sqrt{s_s}) \quad (\text{A-14})$$

d'où par (A-9) :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_s} + \frac{3A}{B s_s} \left[\frac{\text{sh}(\sqrt{s_s})}{\sqrt{s_s}} - \text{ch}(\sqrt{s_s}) \right] \quad (\text{A-15})$$

Avec la condition aux limites $\Psi = 1 \quad \bar{\theta}_G = \bar{\theta}_i$, nous pouvons établir que

$$A = \frac{1}{\text{ch}(\sqrt{s_s}) \left[\text{th}(\sqrt{s_s}) \left(\sqrt{s_s} - \frac{3}{B \sqrt{s_s}} \right) + \frac{3}{B} \right]} \quad (\text{A-16})$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_s} + \frac{3}{B s_s} \left[\frac{(1/\sqrt{s_s}) \text{th}(\sqrt{s_s}) - 1}{\text{th}(\sqrt{s_s}) (\sqrt{s_s} - \frac{3}{B \sqrt{s_s}}) + \frac{3}{B}} \right] \quad (\text{A-17})$$

c'est-à-dire :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_s} + \frac{3}{B} \left[\frac{1 - \frac{\text{th}(\sqrt{s_s})}{\sqrt{s_s}}}{\sqrt{s_s} \text{th}(\sqrt{s_s}) (\frac{3}{B} - s_s) - \frac{3}{B} s_s} \right] \quad (\text{A-18})$$

L'antitransformée de cette expression peut être écrite comme suit :

$$\theta_G = 1 + \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{3 \left[1 - \frac{\text{th}(\sqrt{s_s})}{\sqrt{s_s}} \right]}{\sqrt{s_s} \text{th}(\sqrt{s_s}) (3 - B s_s) - 3 s_s} \right] \quad (\text{A-19})$$

Le dénominateur du second terme a une double racine en $s_s = 0$ et une série de racines imaginaires $i\alpha_K = \sqrt{s_s}$. Pour faire l'inversion de ce terme nous avons utilisé le théorème de Heaviside :

$$\mathcal{L}^{-1} \frac{P(s_s)}{Q(s_s)} = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{P(s_s)}{Q(s_s)} \right] + \sum_{K=1}^{\infty} \frac{P(-\alpha_K^2)}{Q'(-\alpha_K^2)} \exp(-\alpha_K^2 \tau_s) \quad (\text{A-20})$$

où $P(s_s)$ et $Q(s_s)$ sont deux polynômes où le degré de $P(s_s)$ est inférieur à celui de $Q(s_s)$ et où les α_K sont les racines imaginaires du dénominateur :

Dans notre cas :

$$P(s_s) = 3 \left[1 - \frac{\text{th} \sqrt{s_s}}{\sqrt{s_s}} \right] \quad (\text{A-21})$$

$$Q(s_s) = (3 - B s_s) \sqrt{s_s} \text{th}(\sqrt{s_s}) - 3 s_s \quad (\text{A-22})$$

$$Q'(s_s) = \left(\frac{3}{2} s_s^{-0,5} - \frac{3}{2} B \sqrt{s_s} \right) \text{th}(\sqrt{s_s}) + \frac{(3 - B s_s)}{2} \text{sech}^2(\sqrt{s_s}) - 3 \quad (\text{A-23})$$

Du fait que pour obtenir les racines de $Q(s_s)$ nous posons $Q(s_s) = 0$,

$$\text{th}(\sqrt{s_s}) = \frac{3\sqrt{s_s}}{3 - B s_s} \quad (\text{A-24})$$

En portant (A-24) en $P(s_s)$ et $Q'(s_s)$, nous obtenons pour le cas des racines imaginaires :

$$P(s_s) = \frac{-3 B s_s}{3 - B s_s} \quad (A-25)$$

$$Q'(s_s) = - \frac{-9 s_s (1+B) + B^2 s_s^2}{2(3 - B s_s)} \quad (A-26)$$

$$\frac{P(s_s)}{Q'(s_s)} = - \frac{6 B}{B^2 s_s - 9(1+B)} \quad (A-27)$$

Par contre, pour le cas des racines nulles, il faut dériver (A-21) et (A-23) pour enlever l'indétermination :

$$\lim_{s_s \rightarrow 0} \frac{P(s_s)}{Q(s_s)} = \frac{P'(0)}{Q''(0)} = - \frac{1}{1+B} \quad (A-28)$$

Il en résulte :

$$\lim_{s_s \rightarrow 0} \frac{P(s_s)}{Q(s_s)} = - \frac{1}{1+B} + \sum_K \frac{6B \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{9(1+B) + B^2 \alpha_K^2} \quad (A-29)$$

En portant cette équation en (A-19), il vient :

$$\Theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_K \frac{6B \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{9(1+B) + B^2 \alpha_K^2} \quad (A-30)$$

Cette équation représente la solution analytique pour le cas de l'adsorption dans un lit transporté constitué de particules sphériques de la même taille.

2.A - INFLUENCE DE LA DISPERSION GRANULOMETRIQUE

Pour étudier ce problème, nous avons considéré un solide constitué par j fractions volumiques : $(1-\epsilon)_1, \dots, (1-\epsilon)_j$, chaque fraction correspondant à des sphères du même diamètre.

Les bilan de matière pour le gaz et le solide, nous donnent le système d'équations suivant :

- Bilan de matière dans la phase gazeuse

$$\sum_j \frac{3}{R_j} D'_E K \rho_p \frac{(1-\epsilon)_j}{\epsilon} \frac{\partial C_{ij}}{\partial r} \Big|_{r=R_j} = - u_G \frac{dC_G}{dz} \quad (A-31)$$

- Bilan de matière dans la phase solide

$$u_p \frac{\partial C_{ij}}{\partial z} = D'_E \left[\frac{\partial^2 C_{ij}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{ij}}{\partial r} \right] \quad (A-32)$$

- Conditions aux limites

$$z = 0 \quad C_G = C_{G0} \quad (A-33)$$

$$r = R_1 \quad C_{i1} = C_G ; \dots ; r = R_j \quad C_{ij} = C_G \quad (A-34)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_{i1}}{\partial r} = \dots = \frac{\partial C_{ij}}{\partial r} \quad (A-35)$$

$$z = 0 \quad C_{i1} = \dots = C_{ij} = 0 \quad (A-36)$$

En coordonnées réduites :

$$\sum_j \frac{3}{B_j} \Omega_j^2 \frac{\partial \theta_{ij}}{\partial \Psi_j} \Big|_{\Psi_j=1} = - \frac{d\theta_G}{d\tau_s} \quad (A-37)$$

$$\frac{\partial \theta_{ij}}{\partial \tau_s} = \frac{\Omega_j^2}{\Psi_j^2} \left[2\Psi_j \frac{\partial \theta_{ij}}{\partial \Psi_j} + \Psi_j^2 \frac{\partial^2 \theta_{ij}}{\partial \Psi_j^2} \right] \quad (A-38)$$

Il y a une équation du type (A-38) pour chaque fraction volumique de solide .

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\tau_s = 0 \quad \theta_G = 1 \quad (A-39)$$

$$\tau_s = 0 \quad \theta_{i1} = \dots = \theta_{ij} = 0 \quad (A-40)$$

$$\psi_1 = \dots = \psi_j = 0 \quad \frac{\partial \theta_{i1}}{\partial \psi_1} = \dots = \frac{\partial \theta_{ij}}{\partial \psi_j} = 0 \quad (A-41)$$

$$\psi_1 = 1 \quad \theta_G = \theta_{i1} \quad ; \quad \dots \quad ; \quad \psi_j = 1 \quad \theta_G = \theta_{ij} \quad (A-42)$$

B_j , Ω_j , τ_s étant données par les expressions :

$$B_j = \frac{\epsilon u_G}{(1-\epsilon)_j K \rho_p u_p} \quad ; \quad \Omega_j = \frac{R^*}{R_j} \quad ; \quad \tau_s = \frac{Z D'_E}{u_p R^2} \quad (A-43)$$

R^* étant un rayon de référence.

Afin de résoudre le système différentiel, nous prenons la transformée de Laplace de (A-37), (A-38), (A-39), (A-40), (A-41), (A-42)

$$\left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j} \frac{d\bar{\theta}_{ij}}{d\psi_j} \right] \Big|_{\psi_j=1} = -\bar{\theta}_G s_s + 1 \quad (A-44)$$

$$\psi_j^2 \frac{d^2 \bar{\theta}_{ij}}{d\psi_j^2} + 2\psi_j \frac{d\bar{\theta}_{ij}}{d\psi_j} - \frac{\psi_j^2}{\Omega_j^2} \bar{\theta}_{ij} s_s = 0 \quad (A-45)$$

$$\psi_j = 1 \quad \bar{\theta}_{ij} = \bar{\theta}_G \quad (A-46)$$

$$\psi_j = 0 \quad \frac{d\bar{\theta}_{ij}}{d\psi_j} = 0 \quad (A-47)$$

Chacune des équations du type (A-45) a comme solution :

$$\bar{\theta}_{ij} = \frac{A_j \Omega_j}{\psi_j \sqrt{s_s}} \operatorname{sh} \left[\frac{\psi_j \sqrt{s_s}}{\Omega_j} \right] + \frac{D_j \Omega_j}{\psi_j \sqrt{s_s}} \operatorname{ch} \left[\frac{\psi_j \sqrt{s_s}}{\Omega_j} \right] \quad (A-48)$$

où A_j et D_j sont deux constantes à déterminer à l'aide des conditions aux limites._j

Nous pouvons démontrer que :

$$D_1 = \dots = D_j = 0 \quad (A-49)$$

$$\bar{\theta}_{ij} = \frac{A_j \Omega_j}{\Psi_j \sqrt{s_s}} \operatorname{sh} \left[\frac{\Psi_j \sqrt{s_s}}{\Omega_j} \right] \quad (\text{A-50})$$

$$\left. \frac{d\bar{\theta}_{ij}}{d\Psi_j} \right|_{\Psi_j=1} = - \frac{A_j \Omega_j}{\sqrt{s_s}} \operatorname{sh} \left(\frac{\sqrt{s_s}}{\Omega_j} \right) + A_j \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{s_s}}{\Omega_j} \right) \quad (\text{A-51})$$

En portant (A-51) en (A-44), il vient :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_s} + \sum_j \left[\frac{A_j \Omega_j}{s_s^{3/2}} \operatorname{sh} \left(\frac{\sqrt{s_s}}{\Omega_j} \right) - \frac{A_j}{s_s} \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{s_s}}{\Omega_j} \right) \right] \frac{3\Omega_j^2}{B_j} \quad (\text{A-52})$$

Avec la condition aux limites $\Psi_j = 1$ $\bar{\theta}_{ij} = \bar{\theta}_G$, on obtient :

$$A_j = \frac{\bar{\theta}_G \sqrt{s_s}}{\Omega_j \operatorname{sh}(\sqrt{s_s}/\Omega_j)} \quad (\text{A-53})$$

d'où

$$\bar{\theta}_G = \frac{1/s_s}{1 - \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s_s} - \frac{3\Omega_j}{B_j \sqrt{s_s}} \coth(\sqrt{s_s}/\Omega_j) \right]} \quad (\text{A-54})$$

soit encore :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_s} + \frac{\sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s_s^2} - \frac{3\Omega_j}{B_j s_s^{3/2}} \coth(\sqrt{s_s}/\Omega_j) \right]}{1 - \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s_s} - \frac{3\Omega_j}{B_j \sqrt{s_s}} \coth(\sqrt{s_s}/\Omega_j) \right]} \quad (\text{A-55})$$

L'antitransformée de cette expression peut être écrite comme suit :

$$\theta_G = 1 + \mathcal{L}^{-1} \frac{\sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s_s^2} - \frac{3\Omega_j}{B_j s_s^{3/2}} \coth(\sqrt{s_s}/\Omega_j) \right]}{1 - \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s_s} - \frac{3\Omega_j}{B_j \sqrt{s_s}} \coth(\sqrt{s_s}/\Omega_j) \right]} \quad (\text{A-56})$$

Le dénominateur du second terme a une double racine en $s = 0$ et une série de racines imaginaires $i\alpha_K = \sqrt{s}$. Pour faire l'inversion du^s deuxième terme nous avons utilisé le théorème de^s Heaviside:

$$\mathcal{L}^{-1} \frac{P(s)}{Q(s)} = \mathcal{L}^{-1} \frac{P(s)}{Q(s)} + \sum_K \frac{P(-\alpha_K^2)}{Q'(-\alpha_K^2)} \exp(-\alpha_K^2 \tau_s) \quad (A-57)$$

où $P(s)$ et $Q(s)$ sont deux polynômes où le degré de $P(s)$ est inférieur à celui de $Q(s)$ et où les α_K sont les racines imaginaires du dénominateur.

Dans le cas de l'équation (A-56) :

$$P(s) = \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s^2} - \frac{3\Omega_j}{B_j s^{3/2}} \coth(\sqrt{s}/\Omega_j) \right] \quad (A-58)$$

$$Q(s) = 1 - \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s} - \frac{3\Omega_j}{B_j \sqrt{s}} \coth(\sqrt{s}/\Omega_j) \right] \quad (A-59)$$

$$Q'(s) = \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s^2} - \frac{3}{2B_j s \operatorname{sh}^2(\sqrt{s}/\Omega_j)} + \frac{3\Omega_j}{2B_j s^{3/2}} \coth(\sqrt{s}/\Omega_j) \right] \quad (A-60)$$

Du fait que, pour obtenir les racines, nous posons $Q(s) = 0$

$$\sum_j \frac{3}{B_j} \frac{\Omega_j}{\sqrt{s}} \coth(\sqrt{s}/\Omega_j) = 1 - \sum_j \frac{3\Omega_j^2}{B_j s} \quad (A-61)$$

En portant (A-61) en $P(s)$ et $Q'(s)$, nous obtenons :

$$P(s) = 1/s \quad (A-62)$$

$$Q'(s) = \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{2B_j s^2} - \frac{3}{2B_j s \operatorname{sh}^2(\sqrt{s}/\Omega_j)} \right] + \frac{1}{2s} \quad (A-63)$$

$$\frac{P(s)}{Q'(s)} = \frac{2}{1 + \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s} - \frac{3}{B_j \operatorname{sh}^2(\sqrt{s}/\Omega_j)} \right]} \quad (A-64)$$

Pour le cas des racines nulles, il en résulte :

$$\lim_{s \rightarrow 0}^{-1} \frac{P(s)}{Q(s)} = - \frac{1}{1+B} \quad (A-65)$$

Donc :

$$\lim_{s \rightarrow 0}^{-1} \frac{P(s)}{Q(s)} = - \frac{1}{1+B} + \sum_K \frac{2 \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{1 - \sum_j \left[\frac{3\Omega_j}{B_j \alpha_K^2} - \frac{3}{B_j \sin^2(\alpha_K/\Omega_j)} \right]} \quad (A-66)$$

En portant cette expression en (A-56), il vient :

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \sum_K \frac{2 \exp(-\alpha_K^2 \tau_s)}{1 - \sum_j \left[\frac{3\Omega_j}{B_j \alpha_K^2} - \frac{3}{B_j \sin^2(\alpha_K/\Omega_j)} \right]} \quad (A-67)$$

Cette équation représente la solution formelle pour le cas de l'adsorption dans un bac agité ou dans une colonne à transport pneumatique où l'échantillon solide présente une dispersion granulométrique.

2.B - Dans la deuxième partie de cette annexe nous avons montré que à l'aide de la formule (95) déduite dans le paragraphe (III.2), θ_G peut être mis sous une forme simplifiée, dans le domaine de Laplace.

Dans le paragraphe (Annexe 2.A) nous avons montré que :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1/s}{1 - \sum_j \left[\frac{3\Omega_j^2}{B_j s} - \frac{3\Omega_j}{B_j \sqrt{s}} \coth(\sqrt{s}/\Omega_j) \right]} \quad (A-68)$$

Cette équation peut s'écrire comme suit :

$$\frac{1 - \bar{\theta}_G s}{\bar{\theta}_G s} = \sum_j \frac{3\Omega_j}{B_j \sqrt{s}} \left[-\frac{\Omega_j}{\sqrt{s}} + \frac{1}{\text{th}(\sqrt{s}/\Omega_j)} \right] \quad (A-69)$$

Dans le paragraphe III.2 nous avons conclu que l'on peut assimiler le cas de la sphère à celui de la plaque plane infinie. Donc :

$$\frac{3\Omega_j \operatorname{th}(\sqrt{s_s}/3\Omega_j)}{\sqrt{s_s}} \approx \frac{3\Omega_j}{\sqrt{s_s}} \left[\frac{1}{\operatorname{th}(\sqrt{s_s}/\Omega_j)} - \frac{\Omega_j}{\sqrt{s_s}} \right] \quad (\text{A-70})$$

Nous arrivons ainsi à l'équation suivante :

$$\frac{1 - \bar{\theta}_G s_s}{\bar{\theta}_G s_s} = \sum_j \frac{3\Omega_j}{B_j} \frac{\operatorname{th}(\sqrt{s_s}/3\Omega_j)}{\sqrt{s_s}} \quad (\text{A-71})$$

2.C - Dans cette dernière partie, nous avons montré que dans l'expression (A-71) la sommation peut être remplacée par un seul terme.

L'équation (A-71) peut être mise sous la forme :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1/s_s}{1 + \sum_j \frac{3\Omega_j}{\sqrt{s_s} B_j} \operatorname{th}(\sqrt{s_s}/3\Omega_j)} \quad (\text{A-72})$$

Cette expression peut être simplifiée au moyen d'une méthode asymptotique.

$$\bar{\theta}_G = \frac{1/s_s}{1 + \frac{3}{B\sqrt{s_s}} \operatorname{th}(\sqrt{s_s}/3)} \quad (\text{A-73})$$

En effet, nous constatons d'abord que, quand $\sqrt{s_s} \rightarrow 0$

$$\sum_j \frac{3}{B_j R_j} \operatorname{th}(\sqrt{s_s}/3\Omega_j) \rightarrow \frac{3}{BR^*} \operatorname{th}(\sqrt{s_s}/3) \quad (\text{A-74})$$

R^* étant un rayon de référence.

De même, ces deux expressions tendent l'une vers l'autre quand $\sqrt{s_s} \rightarrow \infty$, à condition de choisir d'une manière adéquate la valeur de $R^* = R_m$.

C'est-à-dire :

$$\frac{3}{R_m} = \frac{3}{(1-\epsilon)} \sum_j \frac{(1-\epsilon)_j}{R_j} \quad (\text{A-75})$$

Cette équation représente l'aire spécifique moyenne pondérée.

En conclusion, si $(a_v)_m$ est définie par (A-75), nous pouvons traiter le problème de la dispersion granulométrique avec la formule simple (94).

MODELE SIMPLIFIE DE CARMAN ET HALL

A partir de l'expression qui suit, Carman et Hall ont dérivé une solution simplifiée pour le cas de la plaque plane infinie.

Il faut remarquer qu'ils ont utilisé une méthode analogue pour résoudre les cas du cylindre infini et de la sphère.

$$\bar{\theta}_{G s_p} = \frac{1}{1 + \frac{\text{th}(\sqrt{s_p})}{B \sqrt{s_p}}} = \frac{\text{ch}(\sqrt{s_p})}{\text{ch}(\sqrt{s_p}) + \frac{1}{B \sqrt{s_p}} \text{sh}(\sqrt{s_p})} \quad (\text{A-76})$$

$$\bar{\theta}_{G s_p} = \frac{\exp(\sqrt{s_p}) + \exp(-\sqrt{s_p})}{\{\exp(\sqrt{s_p}) + \exp(-\sqrt{s_p})\} + \frac{1}{B \sqrt{s_p}} \{\exp(\sqrt{s_p}) - \exp(-\sqrt{s_p})\}} \quad (\text{A-77})$$

$$\bar{\theta}_{G s_p} = \frac{1 + \exp(-2\sqrt{s_p})}{\{1 + \frac{1}{B \sqrt{s_p}}\} + \{1 - \frac{1}{B \sqrt{s_p}}\} \exp(-2\sqrt{s_p})} \quad (\text{A-78})$$

$$\bar{\theta}_{G s_p} = \frac{B \sqrt{s_p} \{1 + \exp(-2\sqrt{s_p})\}}{(1 + B \sqrt{s_p}) \left\{1 + \left[\frac{B \sqrt{s_p} - 1}{B \sqrt{s_p} + 1} \right] \exp(-2\sqrt{s_p})\right\}} \quad (\text{A-79})$$

Avec le théorème du binôme, on obtient l'expression suivante (A-80) :

$$\bar{\theta}_G = \frac{B}{\sqrt{s_p} (1 + B \sqrt{s_p})} \{1 + \exp(-2\sqrt{s_p})\} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[\frac{B \sqrt{s_p} - 1}{B \sqrt{s_p} + 1} \right]^n \exp(-2n\sqrt{s_p}) \right]$$

L'antitransformée de cette équation nous conduit à une série qui converge très vite pour les petites fractions du temps :

$$\theta_G = \frac{B}{\sqrt{\pi} \tau_p} - B \left[\frac{1}{\sqrt{\pi} \tau_p} - \frac{1}{B} \exp(\tau_p/B^2) \text{erfc}(\sqrt{\tau_p}/B) \right] + \text{termes d'ordre supérieur} \quad (\text{A-81})$$

$$\theta_G = \exp(\tau_p/B^2) \text{erfc}(\sqrt{\tau_p}/B) \quad (\text{A-82})$$

ANNEXE N° 4

EQUATION CINETIQUE VALABLE POUR LES FAIBLES VALEURS

DU TEMPS

Carman et Hall(Annexe N° 3) ont établi une solution dérivée d'une simplification effectuée dans le domaine de Laplace, valable pour les petites fractions du temps. Soit :

$$\theta_G = \exp(\tau'/B^2) \operatorname{erfc}(\sqrt{\tau'}/B) \quad (\text{A-83})$$

$$\theta_G = \exp(\tau'/B^2) (1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\tau'}/B)) \quad (\text{A-84})$$

Pour arriver à l'expression cinétique, nous avons dérivé θ_G par rapport au temps :

$$\frac{d\theta_G}{d\tau'} = \frac{1}{B^2} \exp(\tau'/B^2) (1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\tau'}/B)) - \frac{1}{B\sqrt{\tau'}\pi} \quad (\text{A-85})$$

En portant (A-84) en (A-85), il vient :

$$\frac{d\theta_G}{d\tau'} = \frac{\theta_G}{B^2} - \frac{1}{B\sqrt{\tau'}\pi} \quad (\text{A-86})$$

Soit encore :

$$-\frac{d\theta_G}{d\sqrt{\tau'}} = \frac{2}{B\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{\sqrt{\tau'}\pi \theta_G}{B} \right) \quad (\text{A-87})$$

DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE L'EQUATION CINETIQUE

Carman et Hall (C2) ont proposé l'expression suivante pour représenter le phénomène d'adsorption dans un bac agité, dans lequel on plonge des particules sphériques et poreuses.

$$\begin{aligned} \Theta_G = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \exp(A_1^2 \tau' / B^2) \operatorname{erfc}(A_1 \sqrt{\tau'} / B) + \\ + \frac{A_2}{A_1 + A_2} \exp(A_2^2 \tau' / B^2) \operatorname{erfc}(-A_2 \sqrt{\tau'} / B) \end{aligned} \quad (A-88)$$

où :

$$A_1 = \frac{(1 + (4/3)B)^{1/2} + 1}{2} \quad (A-89) ; \quad A_2 = A_1 - 1 \quad (A-90)$$

Le développement limité de (A-88) près de $\tau'=0$, nous donne l'équation suivante (A-91) :

$$\Theta_G = \frac{A_1}{A_1 + A_2} (1 + Y^2) \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(Y - \frac{Y^3}{3} \right) \right] + \frac{A_2}{A_1 + A_2} \left[1 + \frac{A_2^2}{A_1^2} Y^2 \right] \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{YA_2}{A_1} + \frac{Y^3 A_2^3}{3A_1^3} \right) \right]$$

$$\text{Avec } Y = A_1 \sqrt{\tau'} / B \quad (A-92)$$

$$\Theta_G = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \left[1 - \frac{2Y}{\sqrt{\pi}} + Y^2 - \frac{4Y^3}{3\sqrt{\pi}} \right] + \frac{A_2}{A_1 + A_2} \left[1 + \frac{2A_2 Y}{\sqrt{\pi} A_1} + \frac{A_2^2 Y^2}{A_1^2} + \frac{4Y^3 A_2^3}{3\sqrt{\pi} A_1^3} \right] \quad (A-93)$$

$$\Theta_G = 1 - \frac{2Y(A_1 - A_2)}{\sqrt{\pi} A_1} + \frac{Y^2 (A_1^3 + A_2^3)}{A_1^2 (A_1 + A_2)} \quad (A-94)$$

Avec (A-90) et (A-92) nous avons obtenu :

$$\Theta_G = 1 - \frac{2\sqrt{\tau'}}{\sqrt{\pi} B} + \frac{\tau' (A_1^3 + A_2^3)}{B^2 (A_1 + A_2)} \quad (A-95)$$

Soit encore :

$$\Theta_G = 1 - \frac{2\sqrt{\tau'}}{\sqrt{\pi} B} + \frac{\tau'}{B^2} \left[\frac{3+B}{3} \right] \quad (A-96)$$

D'autre part, l'intégrale de l'équation cinétique (111) est la suivante :

$$\theta_G = \theta_{Geq} + (1 - \theta_{Geq}) \exp\{ -(k_1 \sqrt{\tau'} + k_2 \tau') (1+B) \} \quad (A-97)$$

Le développement limité de l'expression précédente près de $\tau' = 0$ est le suivant :

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \frac{1}{1+B} \left[1 - (1+B)(k_1 \sqrt{\tau'} + k_2 \tau') + \frac{(1+B)^2}{2} (k_1 \sqrt{\tau'} + k_2 \tau')^2 \right] \quad (A-98)$$

Soit encore :

$$\theta_G = 1 - k_1 \sqrt{\tau'} + \tau' \left[-k_2 + \frac{(1+B) k_1^2}{2} \right] \quad (A-99)$$

Avec (A-96) et (A-99) nous pouvons conclure que :

$$k_1 = \frac{2}{B \sqrt{\pi}} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{B-1}{\pi B^2} \quad (A-100)$$

MODELE SIMPLIFIE DU LIT MOBILE A CONTRE-COURANT

Dans cette annexe nous avons déduit une expression simplifiée pour représenter le phénomène d'adsorption dans un lit mobile à contre-courant.

Pour cela, nous avons d'abord montré que si l'on prend la transformée de Laplace du système d'équations (21) et (22), on obtient l'équation suivante :

$$\bar{\theta}_G = \frac{1}{s_s} + 3 \left[\frac{1 - \{th(\sqrt{s_s})/\sqrt{s_s}\}}{\sqrt{s_s} th(\sqrt{s_s})(3+B s_s) - 3 s_s} \right] \quad (A-101)$$

Cette expression peut être mise sous la forme :

$$\bar{\theta}_G = \frac{B \sqrt{s_s} th(\sqrt{s_s})}{\sqrt{s_s} th(\sqrt{s_s})(3+B s_s) - 3 s_s} \quad (A-102)$$

Nous avons utilisé ensuite, une méthode analogue à celle qui a été proposée par CARMAN et HALL (annexe n° 3) pour le cas du bac agité.

$$\bar{\theta}_G = \frac{B sh(\sqrt{s_s})}{(3 + B s_s) sh(\sqrt{s_s}) - 3\sqrt{s_s} ch(\sqrt{s_s})} \quad (A-103)$$

$$\bar{\theta}_G = \frac{B (1 - \exp(-2\sqrt{s_s}))}{(3+B s_s)(1 - \exp(-2\sqrt{s_s})) - 3\sqrt{s_s} (1 + \exp(-2\sqrt{s_s}))} \quad (A-104)$$

$$\bar{\theta}_G = \frac{B}{(3 + B s_s - 3\sqrt{s_s})} \left[\frac{1 - \exp(-2\sqrt{s_s})}{1 + \left[-\frac{3+B s_s + 3\sqrt{s_s}}{3+B s_s - 3\sqrt{s_s}} \right] \exp(-2\sqrt{s_s})} \right] \quad (A-105)$$

En appliquant le théorème du binôme, on obtient :

$$\bar{\theta}_G = \frac{B[1-\exp(-2\sqrt{s_s})]}{(3+B s_s - 3\sqrt{s_s})} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[-\frac{3+B s_s + 3\sqrt{s_s}}{3+B s_s - 3\sqrt{s_s}} \right]^n \exp(-2n\sqrt{s_s}) \right] \quad (A-106)$$

L'entittransformée de cette expression nous donne une série qui converge très vite pour les temps courts :

$$\theta_G = \frac{A_1'}{A_1' + A_2'} \exp\left[\frac{9A_1'^2 \tau_s}{B^2}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{-3A_1' \sqrt{\tau_s}}{B}\right] + \frac{A_2'}{A_1' + A_2'} \exp\left[\frac{9A_2'^2 \tau_s}{B^2}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{3A_2' \sqrt{\tau_s}}{B}\right] +$$

+ termes d'ordre supérieur (A-107)

$$\text{Avec } A_1' = \frac{1 + \sqrt{1 - (4/3)B}}{2} \quad \text{et} \quad A_2' = A_1' - 1 \quad (\text{A-108})$$

Nous pouvons voir que cette expression a une forme mathématique analogue à celle qui a été déduite par CARMAN et HALL, dans le cas du bac agité:(18).

ANNEXE N° 7

CALCUL DES COEFFICIENTS k'_1 ET k'_2 DE L'EQUATION CINETIQUE

DEDUITE POUR REPRESENTER L'ADSORPTION DANS UN LIT MOBILE

Nous avons déterminé la valeur des coefficients k'_1 et k'_2 , à l'aide d'un développement limité de l'expression simplifiée (A-107), déjà déduite dans l'annexe N° 6. Celle-ci correspond au cas de l'adsorption dans un lit mobile constitué de particules sphériques.

$$\Theta_G = \left[\frac{A'_1}{A'_1 + A'_2} \right] \exp(A'^2_1 \tau') \operatorname{erfc}(-A'_1 \sqrt{\tau'}) + \left[\frac{A'_2}{A'_1 + A'_2} \right] \exp(A'^2_2 \tau') \operatorname{erfc}(A'_2 \sqrt{\tau'}) \quad (\text{A-109})$$

$$\text{où } A'_1 = \frac{(1 - (4/3)B)^{1/2} + 1}{2} \quad (\text{A-110}) ; \quad A'_2 = A'_1 - 1 \quad (\text{A-111}) ; \quad Y = \frac{A'_1 \sqrt{\tau'}}{B} \quad (\text{A-112})$$

Le développement limité de l'expression (A-109) près de $\tau' = 0$ est le suivant (A-113) :

$$\Theta_G = \frac{A'_1}{A'_1 + A'_2} (1 + Y^2) \left[1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(Y - \frac{Y^3}{3} \right) \right] + \frac{A'_2}{A'_1 + A'_2} \left[1 + \frac{A'^2_2 Y^2}{A'^2_1} \right] \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[Y \frac{A'_2}{A'_1} - \frac{Y^3 A'^3_2}{3 A'^3_1} \right] \right]$$

Soit encore (A-114) :

$$\Theta_G = \frac{A'_1}{A'_1 + A'_2} \left[1 + \frac{2Y}{\sqrt{\pi}} + Y^2 + \frac{4Y^3}{3\sqrt{\pi}} \right] + \frac{A'_2}{A'_1 + A'_2} \left[1 - \frac{2YA'_2}{\sqrt{\pi}A'_1} + \frac{A'^2_2 Y^2}{A'^2_1} - \frac{4A'^3_2 Y^3}{3\sqrt{\pi}A'^3_1} \right] \quad (\text{A-114})$$

$$\Theta_G = 1 + \frac{2Y}{\sqrt{\pi}A'_1} \left[\frac{A'^2_1 - A'^2_2}{A'_1 + A'_2} \right] + Y^2 \left[\frac{A'^3_1 + A'^3_2}{A'^2_1 (A'_1 + A'_2)} \right] \quad (\text{A-115})$$

Avec (A-112), (A-111) et (A-110), on obtient l'expression qui suit :

$$\Theta_G = 1 + \frac{2\sqrt{\tau'}}{\sqrt{\pi}B} + \frac{\tau'}{B^2} \left[\frac{3 - B}{3} \right] \quad (\text{A-116})$$

D'autre part, l'intégrale de l'équation cinétique (114) est la suivante :

$$\Theta_G = \frac{B}{B-1} - \frac{1}{B-1} \exp \left[\frac{k'_1 \sqrt{\tau'} + k'_2 \tau'}{1 - \Theta_{\text{Geq}0}} \right] \quad (\text{A-117})$$

Le développement limité de (A-117) près de $\tau' = 0$ est celui qui suit :

$$\Theta_G = \frac{B}{B-1} - \frac{1}{B-1} \left[1 + \frac{k'_1 \sqrt{\tau'} + k'_2 \tau'}{1 - \Theta_{\text{Geq}0}} + \frac{(k'_1 \sqrt{\tau'} + k'_2 \tau')^2}{2(1 - \Theta_{\text{Geq}0})^2} \right] \quad (\text{A-118})$$

Dans l'annexe n° 8 nous avons montré que .

$$\frac{1}{1 - \theta_{Geq0}} = \frac{Bu}{u_G} + 1 \quad (A-119)$$

$$\text{D'où : } \theta_G = 1 - \left[\frac{1 + \frac{Bu}{u_G}}{B - 1} \right] k'_1 \sqrt{\tau'} - \tau' \left[k'_2 + \frac{\left[\frac{Bu}{u_G} + 1 \right] k'_1}{2} \right] \left[\frac{1 + \frac{Bu}{u_G}}{B - 1} \right] \quad (A-120)$$

En comparant (A-116) et (A-120), il en résulte :

$$k'_1 = - \frac{2 (B - 1)}{\sqrt{\pi} B \left[1 + \frac{Bu}{u_G} \right]} \quad (A-121)$$

$$k'_2 = - \frac{B^2 - 1}{\pi B^2 \left[1 + \frac{Bu}{u_G} \right]}$$

En portant k'_1 et k'_2 en (A-117), nous avons obtenu l'exponentielle simple qui représente le profil de concentration en lit mobile :

$$\theta_G = \frac{E}{B-1} - \frac{1}{B-1} \exp \left[- \left(\frac{B-1}{B} \right) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau'} + \left(\frac{B+1}{\pi B} \right) \tau' \right] \right] \quad (A-122)$$

CALCUL DE LA CONCENTRATION D'EQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES (GAZ-
-SOLIDE) SE DEPLAÇANT A CONTRE-COURANT, A UN NIVEAU QUELCONQUE

DU LIT

Un bilan global de matière dans un lit mobile nous donne l'équation suivante .

$$\theta_{GO} \epsilon u_G + (1-\epsilon) u_P (\theta_P)_m = \theta_G \epsilon u_G \quad (A-123)$$

Du fait que θ_{GO} , concentration réduite du gaz au niveau $Z = 0$, est $\theta_{GO} = 1$, l'expression (A-123) peut être mise sous la forme :

$$\epsilon u_G + (1-\epsilon) u_P (\theta_P)_m = \theta_G \epsilon u_G \quad (A-124)$$

D'autre part, la concentration totale de traceur adsorbable qui existe à chaque niveau de la colonne, est définie par l'équation :

$$\epsilon \theta_G + (1-\epsilon) (\theta_P)_m \quad (A-125)$$

Si à un certain moment on isole un élément différentiel de volume de la colonne et si on attend que le gaz et le solide s'équilibrent, on obtiendra :

$$\epsilon \theta_G + (1-\epsilon) (\theta_P)_m = \epsilon \theta_{Geq} + (1-\epsilon) \theta_{peq} = \theta_{Geq} (\epsilon + (1-\epsilon) \rho_p K) \quad (A-126)$$

Soit encore .

$$\frac{(1-\epsilon)(\theta_p)_m}{\epsilon} = \theta_{Geq} \left[\frac{\epsilon + (1-\epsilon)\rho_p K}{\epsilon} \right] - \theta_G \quad (A-127)$$

Si nous portons maintenant (A-127) en (A-124), il en résulte :

$$\theta_G = 1 + \frac{u_p}{u_G} \left[\theta_{Geq} \left[1 + \frac{(1-\epsilon)\rho_p K}{\epsilon} \right] - \theta_G \right] \quad (A-128)$$

C'est-à-dire :

$$\theta_G = 1 + \left[\frac{u_p}{u_G} + \frac{1}{B} \right] \theta_{Geq} - \frac{u_p}{u_G} \theta_G \quad (A-129)$$

d'où :

$$\theta_{Geq} = \frac{\theta_G \left[1 + \frac{u_p}{u_G} \right] - 1}{\left[\frac{u_p}{u_G} + \frac{1}{B} \right]} \quad (A-130)$$

Dans le cas particulier où $\theta_{G0} = 1$, nous avons donc :

$$\theta_{Geq0} = \frac{(u_p/u_G)}{\frac{u_p}{u_G} + \frac{1}{B}} \quad (A-131)$$

COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE DANS LE FILM ET DISPERSION

AXIALE EN LIT FIXE DANS LE CAS D'UN $(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm}$

Le calcul du coefficient de transfert de matière dans le film qui entoure chaque particule, a été effectué au moyen de l'expression présentée par KUNII (K3) :

$$Sh = 2 + 0,6 (Sc)^{1/3} (Re_p)^{1/2} \quad (A-132)$$

Où $Sh = \frac{k_G D_p}{D_M}$ est le nombre de Sherwood

$Sc = \frac{\mu}{\rho_G D_M}$ est le nombre de Schmidt

$Re_p = \frac{\rho_G u_G D_p}{\mu}$ est le nombre de Reynolds d'une particule

Avec $D_M = 0,205 \text{ cm}^2/\text{s}$; $\rho_G = 1,18.10^{-3} \text{ gr/cm}^3$; $\mu = 1,8.10^{-4} \text{ gr/cm.s}$

$(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm}$; $u_G = 42,5 \text{ cm/s}$, nous avons obtenu :

$$Re_p = 28,6 ; Sc = 0,975 ; Sh = 5,18$$

Il en résulte : $k_G = 10,35 \text{ cm/s}$

Nous pouvons maintenant calculer le paramètre de la résistance du film, à utiliser dans le modèle de Rosen (III.12)

$$v = \frac{D'_E K \rho_p}{k_G R} = 4,91.10^{-3} \quad (A-133)$$

D'autre part, le calcul de la dispersion axiale $(D_{ax})_G$ a été effectué au moyen de l'expression proposée par EDWARDS et RICHARDSON^{ax} (E1), qui ont étudié la dispersion axiale dans un lit constitué de particules non poreuses :

$$(D_{ax})_G = 0,73 D_M + \frac{0,5 D_p u_G}{1 + [(9,7 D_M)/(u_G D_p)]} \quad (A-134)$$

Il en résulte : $(D_{ax})_G = 1,642 \text{ cm}^2/\text{s}$

ANNEXE N° 10

COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE DANS LE CAS DE LA

DECOMPOSITION DE L'OZONE SUR SABLE EN LIT FIXE

Nous avons calculé les coefficients de transfert de matière dans le film pour le cas de particules de sable non poreuse, d'un diamètre $(D_p)_m = 0,0175$ cm.

Pour cela, nous avons utilisé l'expression proposée par KUNII (K3) :

$$Sh = 2 + 0,6 Sc^{1/3} Re_p^{1/2} \quad (A-135)$$

Nous avons calculé la valeur de k_G , coefficient de transfert de matière dans le film, pour les cinq vitesses de passage du gaz utilisées dans les expériences de décomposition catalytique.

$$\text{Pour } u_G = 48,51 \text{ cm/s} \quad Re_p = \frac{48,51 \times 0,0175 \times 1,2 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 5,66$$

il en résulte : $Sh = 3,42$ et $k_G = 40,06$ cm/s

Pour les autres valeurs de u_G , nous avons obtenu :

$$u_G = 71,75 \text{ cm/s} \quad Sh = 3,74 \quad k_G = 43,81 \text{ cm/s}$$

$$u_G = 32,57 \text{ cm/s} \quad Sh = 3,17 \quad k_G = 37,13 \text{ cm/s}$$

$$u_G = 57,49 \text{ cm/s} \quad Sh = 3,55 \quad k_G = 41,58 \text{ cm/s}$$

$$u_G = 64,26 \text{ cm/s} \quad Sh = 3,64 \quad k_G = 42,64 \text{ cm/s}$$

INFLUENCE DE LA DIFFUSION A L'INTERIEUR DES PARTICULES
ET DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LE FILM DANS LE CAS DE
LA DECOMPOSITION DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE.

Dans la première partie de cette annexe, nous avons montré que le rôle du freinage à l'intérieur des particules est négligeable.

D'une part, nous avons effectué des expériences d'adsorption de l'ozone avec des particules de silicagel de $(D_p) = 0,0220$ cm., non imprégnées d'oxyde ferrique (ces mêmes particules ont été ^pm plus tard imprégnées et utilisées dans les expériences de décomposition catalytique).

Nous avons pu constater ainsi, que pour $u_G = 2,16$ m/s et $u_p = 1,635$ m/s l'équilibre d'adsorption est atteint en 15 cm.

D'autre part, sur le tableau N° 12, correspondant à la décomposition catalytique, on peut constater que dans le cas d'une expérience effectuée avec ces mêmes valeurs de u_G et de u_p , la variation de la concentration n'est que de 7% entre $Z = 20$ cm et $Z = 50$ cm. Il faut rappeler que ces valeurs de Z correspondent à la zone où l'équilibre d'adsorption a été déjà atteint.

En comparant ces résultats, nous pouvons en conclure que le phénomène de la diffusion à l'intérieur des particules est beaucoup plus rapide que celui de la réaction.

Nous avons confirmé cette appréciation qualitative au moyen du facteur d'efficacité de Thiele " η ".

Nous avons calculé η dans une tranche différentielle de la colonne, située dans la zone de réaction. Pour cela, nous avons fait la simplification qui consiste à supposer que tout l'ozone qui a réagit, avait été apporté par le gaz. Ceci revient à dire que nous avons négligé la fraction d'ozone désorbée du solide dans la tranche.

Pour évaluer η à partir de la valeur de la vitesse de réaction mesurée nous avons utilisé le critère de Thiele modifié Φ et le diagramme présenté par WEISZ et HICKS (W1) :

$$\Phi = \Phi_s^2 \quad \eta = \frac{(D_p)^2 \rho_p r_A}{4 \beta D_E C_G} \quad (A-136)$$

où r_A , dans notre cas, est défini par $r_A = \frac{\epsilon u_G}{\rho_p (1-\epsilon)} \left[-\frac{\Delta C_G}{\Delta Z} \right]$, vitesse de réaction par unité de masse de catalyseur. (A-137)

$\frac{\Delta C_G}{\Delta Z}$ étant la pente du profil de concentration dans un niveau de la colonne.

Nous avons calculé ϕ pour la condition expérimentale suivante :

$$u_G = 1,99 \text{ m/s} \quad ; \quad u_p = 1,61 \text{ m/s} \quad ; \quad (1-\epsilon) = 0,0508 \quad ; \quad Z = 50 \text{ cm} \quad ;$$

$$C_G = 320 \text{ ppm} \quad ; \quad \frac{\Delta C_G}{\Delta Z} = 0,4 \text{ (ppm/cm)} \quad ; \quad \beta D_E = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

$$(D_p)_m = 0,0220 \text{ cm}^2 \quad \rho_p = 0,891 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$$

Il en résulte :

$$r_A = 0,794 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/gr.s)}$$

et $\phi = 0,39$

Du fait que ΔH , chaleur de réaction est $\Delta H = 0$ et $E/RT = 50$, nous constatons sur le diagramme de WEISZ et HICKS que η est égal à 1.

Nous pouvons ainsi en conclure que la diffusion à l'intérieur des particules est négligeable.

Quant au coefficient de transfert de matière, nous avons déjà montré dans le paragraphe V.2A que son rôle n'est considérable qu'au tout début de l'adsorption.

Du fait que nous nous sommes intéressés, dans le cas de la décomposition catalytique, à la zone où l'équilibre d'adsorption était déjà atteint, nous avons pu négliger son influence.

CALCUL D'EFFET CORRESPONDANT AUX EXPERIENCES EFFECTUEES

EN LIT TRANSPORTE

12.A - ADSORPTION

Nous avons déjà montré dans le paragraphe III.4, que le profil de concentration dans une colonne à transport pneumatique peut être représenté par l'expression suivante :

$$\theta_G = \frac{B}{1+B} + \frac{1}{1+B} \exp \left[- \left(\frac{1+B}{B} \right) \left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau'} + \frac{(B-1)}{\pi B} \tau' \right] \right] \quad (A-138)$$

Du fait que les points expérimentaux qui intéressent dans notre étude sont ceux qui ont été mesurés loin de l'équilibre, nous n'avons considéré que le terme en $\sqrt{\tau'}$ dans l'équation (A-138), afin de simplifier la discussion du problème. Donc

$$-\frac{2}{\sqrt{\pi}} D_E^{1/2} t_P^{1/2} a_v = - \left(\frac{B}{1+B} \right) \text{Log} ((1+B) \theta_G - B) \quad (A-139)$$

D_E' , calculée avec l'expression (A-139), est fonction de B et de θ_G . Ces grandeurs mesurables expérimentalement sont :

$$B = \frac{\epsilon u_G}{(1-\epsilon) K \rho_p u_p} \quad \text{et} \quad \theta_G = \frac{C_G}{C_{G0}} \quad \text{est la concentration réduite du gaz.}$$

Du fait que B et θ_G sont affectés d'erreur, $\frac{\Delta B}{B} = 0,03$ et $\frac{\Delta \theta_G}{\theta_G} = 0,0075$, il nous a fallu évaluer l'erreur commise sur D_E' .

Pour cela, nous avons dérivé l'expression (A-139) et nous avons ensuite remplacé les dB , $d\theta_G$ et dD_E' par des incréments finis. Nous avons ainsi obtenu :

$$-\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{t_P^{1/2} a_v}{\sqrt{D_E'}} \Delta D_E' = \left[\frac{(1+B) \Delta \theta_G + \theta_G \Delta B - \Delta B}{(\theta_G (1+B) - B)} \right] \frac{B}{1+B} + \text{Log}((1+B)\theta_G - B) \frac{\Delta B}{(1+B)^2}$$

Nous avons calculé l'erreur $\frac{\Delta D_E'}{D_E'}$ à un certain niveau de la colonne, pour le cas de l'expérience suivante :

$$u_p = 5,32 \text{ m/s} ; \quad u_G = 6,24 \text{ m/s} ; \quad (1-\epsilon) = 0,0364 ; \quad B = 3,58 ; \quad (D_p)_m = 0,0562$$

Le niveau choisi a été $Z = 13,3 \text{ cm}$, point où $\theta_G = 0,914$.

$$\text{Dans ces conditions, il en résulte : } \frac{\Delta D_E'}{D_E'} = 0,173 \quad (A-141)$$

Nous pouvons constater que cette valeur coïncide avec celle obtenue expérimentalement : $\frac{\Delta D'_E}{D'_E} \text{ expérimental} = 0,17$.

Cela nous permet d'en conclure que la dispersion observée dans les valeurs de D'_E (tableau n°11) est due aux erreurs de mesures.

12.B - REACTION CATALYTIQUE

Nous avons montré dans le paragraphe V.22 que le profil de concentration dans une colonne à transport pour le cas de la décomposition catalytique, peut être représenté par l'expression suivante :

$$\text{Log}\left(\frac{C_G}{C_{G0}}\right) = \left[- \frac{Z k_v}{\epsilon u_G + u_p K \rho_p (1-\epsilon)} \right] \quad (\text{A-142})$$

$$\text{où } k_v = k \rho_p (1-\epsilon) \quad (\text{A-142'})$$

L'équation (A-142) peut être mise sous la forme :

$$k_v = - \left(\frac{1+B}{\epsilon} \right) \frac{\epsilon u_G}{Z} \text{Log}(\theta_G) \quad \text{où } k_v \text{ est fonction de } B \text{ et } \theta_G \quad (\text{A-143})$$

Du fait que B et θ_G sont affectés d'erreur, $\frac{\Delta B}{B} = 0,03$ et $\frac{\Delta \theta_G}{\theta_G} = 0,0075$, il nous a fallu évaluer $\frac{\Delta k_v}{k_v}$

Pour effectuer ce calcul, nous avons dérivé l'expression (A-143) et nous avons remplacé les différentiels par des incréments finis :

$$\Delta k_v = - \left[\frac{\Delta \theta_G}{\theta_G} \left(\frac{1+B}{\epsilon} \right) \frac{\epsilon u_G}{Z} + \left(- \frac{1}{B^2} \right) \text{Log}(\theta_G) \frac{\epsilon u_G}{Z} \Delta B \right] \quad (\text{A-144})$$

Nous avons calculé $\frac{\Delta k_v}{k_v}$, à un certain niveau de la colonne pour le cas de l'expérience suivante :

$$u_p = 1,59 \text{ m/s} ; u_G = 2,12 \text{ m/s} ; (1-\epsilon) = 0,075 ; B = 2$$

$$(D_p)_m = 0,0220 \text{ cm} ; Z = 50 \text{ cm} ; \theta_G = 0,830$$

Dans ces conditions il en résulte : $\frac{\Delta k_v}{k_v} = 0,07$ ce qui correspond, d'après la définition de k_v (149') $\frac{\Delta k}{k} = 0,07$ (A-145)

Du fait que la valeur de $\frac{\Delta k}{k}$ expérimentale est 0,087, nous pouvons en conclure que la dispersion dans les valeurs de k (tableau n°12) est due aux erreurs de mesures.

TABLEAU N° 1

INFLUENCE DE LA FORME GEOMETRIQUE

B	$\sqrt{\tau'}$	Plaque plane infinie (éq.92)	Cylindre infini (éq.93)	Sphère (éq.94)
0,5000	0,0500	0,8964	0,8975	0,8978
0,5000	0,1000	0,8090	0,8127	0,8140
0,5000	0,1500	0,7345	0,7420	0,7445
0,5000	0,2000	0,6707	0,6824	0,6863
0,5000	0,2500	0,6156	0,6319	0,6374
0,5000	0,3000	0,5678	0,5886	0,5958
0,5000	0,3500	0,5259	0,5526	0,5603
0,5000	0,4000	0,4892	0,5208	0,5298
0,5000	0,4500	0,4571	0,4933	0,5035
0,5000	0,5000	0,4295	0,4694	0,4806
0,5000	0,5500	0,4063	0,4486	0,4608
0,5000	0,6000	0,3873	0,4305	0,4435
0,5000	0,6500	0,3722	0,4147	0,4283
0,5000	0,7000	0,3606	0,4009	0,4150
0,5000	0,7500	0,3520	0,3889	0,4034
0,5000	0,8000	0,3457	0,3786	0,3932
0,5000	0,8500	0,3414	0,3698	0,3842
0,5000	0,9000	0,3384	0,3624	0,3764
0,5000	0,9500	0,3364	0,3562	0,3696
0,5000	1,0000	0,3352	0,3511	0,3636

TABLEAU N° 1

(suite)

INFLUENCE DE LA FORME GEOMETRIQUE

B	$\sqrt{\tau'}$	Plaque plane infinie (éq.92)	Cylindre infini (éq.93)	Sphère (éq.94)
1,0000	0,0500	0,9459	0,9465	0,9467
1,0000	0,1000	0,8964	0,8986	0,8993
1,0000	0,1500	0,8509	0,8554	0,8569
1,0000	0,2000	0,8090	0,8165	0,8190
1,0000	0,2500	0,7703	0,7813	0,7851
1,0000	0,3000	0,7345	0,7495	0,7545
1,0000	0,3500	0,7015	0,7213	0,7271
1,0000	0,4000	0,6708	0,6954	0,7023
1,0000	0,4500	0,6426	0,6719	0,6800
1,0000	0,5000	0,6170	0,6506	0,6599
1,0000	0,5500	0,5942	0,6313	0,6417
1,0000	0,6000	0,5743	0,6139	0,6253
1,0000	0,6500	0,5574	0,5981	0,6105
1,0000	0,7000	0,5435	0,5839	0,5971
1,0000	0,7500	0,5322	0,5712	0,5850
1,0000	0,8000	0,5234	0,5599	0,5741
1,0000	0,8500	0,5167	0,5499	0,5644
1,0000	0,9000	0,5116	0,5412	0,5556
1,0000	0,9500	0,5079	0,5336	0,5478
1,0000	1,0000	0,5053	0,5272	0,5409

TABLEAU N° 1

(suite)

INFLUENCE DE LA FORME GEOMETRIQUE

B	$\sqrt{\tau}$	Plaque plane infinie (éq.92)	Cylindre infini (éq.93)	Sphère (éq.94)
4,000	0,0500	0,9860	0,9862	0,9862
4,000	0,1000	0,9724	0,9730	0,9732
4,000	0,1500	0,9590	0,9603	0,9608
4,000	0,2000	0,9459	0,9483	0,9490
4,000	0,2500	0,9332	0,9367	0,9379
4,000	0,3000	0,9206	0,9257	0,9274
4,000	0,3500	0,9084	0,9154	0,9175
4,000	0,4000	0,8964	0,9055	0,9081
4,000	0,4500	0,8848	0,8960	0,8992
4,000	0,5000	0,8736	0,8871	0,8908
4,000	0,5500	0,8630	0,8786	0,8829
4,000	0,6000	0,8532	0,8706	0,8755
4,000	0,6500	0,8442	0,8630	0,8685
4,000	0,7000	0,8363	0,8559	0,8619
4,000	0,7500	0,8293	0,8493	0,8558
4,000	0,8000	0,8233	0,8432	0,8501
4,000	0,8500	0,8183	0,8375	0,8448
4,000	0,9000	0,8141	0,8324	0,8399
4,000	0,9500	0,8107	0,8277	0,8353
4,000	1,0000	0,8080	0,8235	0,8311

TABLEAU N° 2

INFLUENCE DE LA DISPERSION GRANULOMETRIQUE

Deux fractions volumiques : 50% de $D_p=0,02$ cm. et 50% de $D_p=0,04$ cm.

$\sqrt{\tau'}$	B = 0,5 Sol. N°2 (éq. 101)	B = 0,5 Sol. N°1 (éq. 94)	B = 1,0 Sol. N°2 (éq. 101)	B = 1,0 Sol. N°1 (éq. 94)	B = 4,0 Sol. N°2 (éq. 101)	B = 4,0 Sol. N°1 (éq. 94)
0,0025	0,8970	0,8973	0,9436	0,9465	0,9649	0,9861
0,0100	0,8080	0,8140	0,8970	0,8993	0,9579	0,9732
0,0225	0,7350	0,7445	0,8424	0,8570	0,9492	0,9608
0,0400	0,6775	0,6864	0,8080	0,8191	0,9401	0,9490
0,0625	0,6311	0,6374	0,7765	0,7851	0,9309	0,9379
0,0900	0,5917	0,5958	0,7479	0,7546	0,9217	0,9274
0,1224	0,5580	0,5603	0,7221	0,7271	0,9127	0,9174
0,1600	0,5290	0,5298	0,6987	0,7023	0,9040	0,9080
0,2025	0,5040	0,5035	0,6776	0,6800	0,8957	0,8991
0,2500	0,4824	0,4807	0,6587	0,6599	0,8879	0,8907
0,3025	0,4637	0,4608	0,6416	0,6417	0,8805	0,8828
0,3600	0,4475	0,4435	0,6263	0,6253	0,8736	0,8754
0,4225	0,4334	0,4283	0,6126	0,6105	0,8672	0,8648
0,4900	0,4212	0,4151	0,6003	0,5971	0,8612	0,8618
0,5625	0,4106	0,4034	0,5895	0,5850	0,8558	0,8557
0,6400	0,4015	0,3932	0,5798	0,5742	0,8507	0,8500
0,7225	0,3935	0,3845	0,5712	0,5644	0,8461	0,8447
0,8100	0,3867	0,3764	0,5636	0,5556	0,8419	0,8398
1,0000	0,3757	0,3636	0,5512	0,5409	0,8346	0,8311

TABLEAU N° 3

INFLUENCE DE LA DISPERSION GRANULOMETRIQUE

Deux fractions volumiques : 50% de $D_p = 0,02$ cm. et 50% de $D_p = 0,05$ cm.

$\sqrt{\tau}$	B = 0,5 Sol. N°2 (éq. 101)	B = 0,5 Sol. N°1 (éq. 94)	B = 1,0 Sol. N°2 (éq. 101)	B = 1,0 Sol. N°1 (éq. 94)	B = 4,0 Sol. N°2 (éq. 101)	B = 4,0 Sol. N°1 (éq. 94)
0,0025	0,8970	0,8973	0,9436	0,9465	0,9749	0,9861
0,0100	0,8080	0,8140	0,8970	0,8993	0,9681	0,9732
0,0225	0,7350	0,7445	0,8550	0,8569	0,9592	0,9608
0,0400	0,6730	0,6863	0,8192	0,8190	0,9496	0,9490
0,0625	0,6296	0,6374	0,7884	0,7851	0,9398	0,9379
0,0900	0,5913	0,5958	0,7600	0,7545	0,9302	0,9274
0,1224	0,5586	0,5603	0,7342	0,7271	0,9208	0,9174
0,1600	0,5307	0,5298	0,7107	0,7023	0,9117	0,9080
0,2025	0,5066	0,5035	0,6896	0,6800	0,9031	0,8991
0,2500	0,4860	0,4806	0,6705	0,6599	0,8949	0,8907
0,3025	0,4682	0,4608	0,6534	0,6417	0,8872	0,8828
0,3600	0,4529	0,4435	0,6381	0,6253	0,8801	0,8754
0,4225	0,4397	0,4283	0,6244	0,6104	0,8735	0,8684
0,4900	0,4283	0,4150	0,6122	0,5970	0,8675	0,8618
0,5625	0,4184	0,4034	0,6015	0,5850	0,8619	0,8557
0,6400	0,4099	0,3932	0,5920	0,5741	0,8569	0,8500
0,7225	0,4026	0,3842	0,5836	0,5644	0,8523	0,8447
0,8100	0,3963	0,3764	0,5762	0,5556	0,8482	0,8398
1,0000	0,3862	0,3636	0,5640	0,5408	0,8412	0,8311

TABLEAU N° 4

EQUATION CINETIQUE - BAC AGITE ET LIT TRANSPORTE

$\sqrt{\tau'}$	B = 0,5 Sol. N°1 (éq. 94)	B = 0,5 Sol. N°3 (éq. 113)	B = 1,0 Sol. N°1 (éq. 94)	B = 1,0 Sol. N°3 (éq. 113)	B = 4,0 Sol. N°1 (éq. 94)	B = 4,0 Sol. N°3 (éq. 113)
0,0500	0,8978	0,8975	0,9467	0,9466	0,9862	0,9862
0,1000	0,8140	0,8131	0,8993	0,8989	0,9732	0,9731
0,1500	0,7445	0,7432	0,8569	0,8564	0,9608	0,9607
0,2000	0,6863	0,6852	0,8190	0,8183	0,9490	0,9490
0,2500	0,6374	0,6369	0,7851	0,7844	0,9379	0,9379
0,3000	0,5958	0,5964	0,7545	0,7540	0,9274	0,9275
0,3500	0,5603	0,5625	0,7271	0,7269	0,9174	0,9176
0,4000	0,5298	0,5338	0,7023	0,7027	0,9080	0,9084
0,4500	0,5035	0,5096	0,6800	0,6811	0,8991	0,8998
0,5000	0,4806	0,4891	0,6599	0,6617	0,8907	0,8916
0,5500	0,4608	0,4716	0,6417	0,6445	0,8828	0,8841
0,6000	0,4435	0,4566	0,6253	0,6290	0,8754	0,8770
0,6500	0,4283	0,4438	0,6104	0,6153	0,8684	0,8704
0,7000	0,4150	0,4328	0,5970	0,6030	0,8618	0,8643
0,7500	0,4034	0,4234	0,5850	0,5920	0,8557	0,8587
0,8000	0,3932	0,4152	0,5741	0,5822	0,8500	0,8534
0,8500	0,3842	0,4081	0,5644	0,5734	0,8447	0,8486
0,9000	0,3764	0,4019	0,5556	0,5655	0,8398	0,8441
0,9500	0,3696	0,3966	0,5478	0,5585	0,8353	0,8400
1,0000	0,3636	0,3902	0,5408	0,5523	0,8311	0,8362

TABLEAU N° 5

CINETIQUE D'ADSORPTION DE L'OZONE SUR UN SUPPORT POREUX

Résultats expérimentaux

Exp. N°	Concentration de l'ozone en fonction du temps						
	5,73 s.	7,73 s.	9,73 s.	11,73 s.	13,73 s.	15,73 s.	20,73 s.
1	0,096	0,341	0,642	0,797	0,893	0,947	1,000
2	0,072	0,328	0,606	0,791	0,892	0,942	1,000
3	0,046	0,283	0,582	0,768	0,865	0,940	1,000
4	0,064	0,305	0,597	0,750	0,840	0,925	1,000
5	0,070	0,340	0,622	0,758	0,860	0,925	1,000
6	0,061	0,301	0,615	0,782	0,870	0,940	1,000
7	0,064	0,289	0,599	0,768	0,882	0,945	1,000
8	0,063	0,316	0,617	0,777	0,895	0,950	1,000
9	0,063	0,300	0,580	0,740	0,850	0,932	1,000
10	0,050	0,282	0,582	0,745	0,842	0,945	1,000
11	0,071	0,319	0,615	0,780	0,853	0,920	1,000
12	0,075	0,313	0,602	0,771	0,865	0,920	1,000
13	0,074	0,306	0,617	0,783	0,867	0,925	1,000
14	0,061	0,282	0,597	0,780	0,863	0,935	1,000
15	0,074	0,294	0,617	0,782	0,860	0,931	1,000
16	0,082	0,304	0,617	0,785	0,871	0,941	1,000
17	0,082	0,325	0,620	0,755	0,852	0,925	1,000
18	0,050	0,292	0,580	0,755	0,850	0,927	1,000
19	0,079	0,325	0,626	0,768	0,856	0,917	1,000
20	0,091	0,324	0,629	0,785	0,865	0,929	1,000
21	0,082	0,329	0,619	0,788	0,870	0,949	1,000
22	0,063	0,336	0,607	0,740	0,845	0,925	1,000
23	0,066	0,298	0,570	0,722	0,815	0,905	1,000
24	0,093	0,335	0,620	0,762	0,845	0,915	1,000
25	0,066	0,315	0,626	0,779	0,860	0,916	1,000

TABLEAU N° 6

DETERMINATION DE LA DIFFUSIVITE EFFECTIVE AVEC LE MODELE DE ROSEN

$(D_p)_m = 0,1027 \text{ cm.}$

$\gamma = 2,9$

Temps de séjour = 0,73 s.

C_G / C_{G0}	t (sec)	$(u_G t / Z) - 1$	$\frac{2}{3K\alpha} \left[\frac{t u_G}{Z} - 1 \right]$ expérimental	$\frac{2}{3K\alpha} \left[\frac{t u_G}{Z} - 1 \right]$ théorique
0,025	4,40	5,03	0,291	0,290
0,095	5,40	6,39	0,365	0,365
0,200	6,40	7,76	0,450	0,452
0,340	7,40	9,13	0,529	0,532
0,470	8,40	10,50	0,609	0,615
0,595	9,40	11,87	0,688	0,692
0,700	10,40	13,24	0,768	0,767
0,780	11,40	14,61	0,847	0,842
0,860	12,40	15,98	0,927	0,932
0,910	13,40	17,35	1,006	1,010
0,955	14,40	18,72	1,085	1,105
0,985	16,40	21,46	1,244	1,260

TABLEAU N° 7

CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE L'OZONE EN LIT FIXE

Débit total (l/h)	C _{GO} (ppm)	C _G (ppm)	C _G /C _{GO}	Z	u _G	log($\frac{C_G}{C_{GO}}$)	k _v /ε	k
241,30	634	345	0,544	5,68	48,51	-0,264	5,185	1,629
241,30	638	348	0,545	5,68	48,51	-0,263	5,172	1,625
241,30	638	348	0,545	5,68	48,51	-0,263	5,172	1,625
238,32	420	223	0,530	5,68	47,91	-0,276	5,361	1,684
238,32	419	223	0,532	5,68	47,91	-0,274	5,322	1,672
238,32	418	225	0,538	5,68	47,91	-0,269	5,225	1,642
239,00	549	288	0,524	5,68	48,05	-0,281	5,474	1,720
239,00	548	290	0,529	5,68	48,05	-0,276	5,377	1,689
239,00	548	290	0,529	5,68	48,05	-0,276	5,377	1,689
236,59	212	103	0,485	5,68	47,57	-0,314	6,056	1,903
236,59	213	103	0,480	5,68	47,57	-0,318	6,125	1,925
236,59	213	104	0,488	5,68	47,57	-0,311	5,998	1,885
237,80	301	153	0,508	5,68	47,81	-0,294	5,691	1,788
237,80	301	156	0,518	5,68	47,81	-0,285	5,524	1,736
237,80	301	156	0,518	5,68	47,81	-0,285	5,524	1,736
356,90	202	132	0,653	5,68	71,75	-0,185	5,378	1,690
356,90	202	132	0,653	5,68	71,75	-0,185	5,378	1,690
356,90	202	130	0,643	5,68	71,75	-0,193	5,586	1,755
356,30	301	200	0,664	5,68	71,63	-0,178	5,169	1,625
356,30	301	198	0,657	5,68	71,63	-0,182	5,278	1,659
356,30	301	198	0,657	5,68	71,63	-0,182	5,278	1,659
321,91	552	337	0,610	5,68	64,72	-0,215	5,634	1,771
321,91	551	337	0,611	5,68	64,72	-0,215	5,634	1,771
321,91	552	337	0,610	5,68	64,72	-0,215	5,634	1,771
320,76	459	285	0,620	5,68	64,49	-0,208	5,431	1,707
320,76	463	287	0,619	5,68	64,49	-0,208	5,431	1,707
320,76	461	286	0,620	5,68	64,49	-0,208	5,431	1,707
319,61	382	238	0,623	5,68	64,26	-0,205	5,334	1,676
319,61	382	238	0,623	5,68	64,26	-0,205	5,334	1,676
319,61	383	236	0,616	5,68	64,26	-0,210	5,464	1,717
318,46	327	203	0,620	5,68	64,03	-0,208	5,392	1,694
318,46	324	201	0,620	5,68	64,03	-0,208	5,392	1,694
318,46	326	200	0,613	5,68	64,03	-0,212	5,503	1,730
355,10	141	90	0,731	5,68	71,39	-0,200	5,781	1,817

TABLEAU N° 7

(suite)

CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE L'OZONE EN LIT FIXE

Débit total (l/h)	C _{GO} (ppm)	C _G (ppm)	C _G /C _{GO}	Z	u _G	$\log\left(\frac{C_G}{C_{GO}}\right)$	k _v /ε	k
355,10	141	92	0,652	5,68	71,39	-0,186	5,383	1,691
357,10	363	242	0,666	5,68	71,79	-0,177	5,145	1,617
357,10	363	241	0,663	5,68	71,79	-0,178	5,181	1,628
357,10	361	235	0,650	5,68	71,79	-0,187	5,443	1,710
359,10	484	321	0,663	5,68	72,19	-0,178	5,203	1,635
359,10	481	318	0,661	5,68	72,19	-0,179	5,232	1,644
359,10	484	320	0,661	5,68	72,19	-0,179	5,232	1,644
162,03	519	197	0,379	5,68	32,57	-0,421	5,552	1,745
162,03	517	198	0,382	5,68	32,57	-0,418	5,512	1,732
162,03	517	198	0,382	5,68	32,57	-0,418	5,512	1,732
163,19	753	296	0,393	5,68	32,81	-0,406	5,394	1,699
163,19	748	293	0,391	5,68	32,81	-0,408	5,420	1,703
163,19	743	292	0,393	5,68	32,81	-0,406	5,394	1,699
159,70	350	129	0,368	5,68	32,11	-0,434	5,642	1,773
159,70	349	129	0,369	5,68	32,11	-0,433	5,629	1,769
159,70	348	128	0,367	5,68	32,11	-0,435	5,655	1,777
158,49	226	81	0,358	5,68	31,86	-0,446	5,753	1,808
158,49	226	82	0,362	5,68	31,86	-0,441	5,689	1,788
158,49	227	82	0,361	5,68	31,86	-0,449	5,792	1,820
285,99	555	322	0,580	5,68	57,49	-0,236	5,494	1,726
285,99	557	322	0,578	5,68	57,49	-0,231	5,377	1,690
285,99	557	322	0,578	5,68	57,49	-0,231	5,377	1,690
283,01	301	169	0,561	5,68	56,90	-0,251	5,790	1,819
283,01	300	169	0,563	5,68	56,90	-0,249	5,737	1,803
283,01	301	169	0,561	5,68	56,90	-0,251	5,790	1,819
280,72	181	102	0,563	5,68	56,44	-0,249	5,691	1,788
280,72	181	102	0,563	5,68	56,44	-0,249	5,691	1,788
280,72	181	101	0,558	5,68	56,44	-0,253	5,782	1,817
280,11	252	143	0,567	5,68	56,32	-0,246	5,610	1,763
280,11	251	143	0,569	5,68	56,32	-0,244	5,564	1,748
280,11	251	143	0,569	5,68	56,32	-0,244	5,564	1,748
283,69	399	222	0,556	5,68	57,03	-0,255	5,888	1,851
283,69	398	222	0,557	5,68	57,03	-0,254	5,873	1,846
283,69	398	222	0,557	5,68	57,03	-0,254	5,873	1,846

TABLEAU N° 8

ADSORPTION DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE

Résultats expérimentaux $(D_p)_m = 0,0562 \text{ cm.}$

B	u_p	εu_G	$(1-\varepsilon)$	$\varepsilon u_G / u_p$	$\varepsilon u_G / u_p + \frac{K \rho_p}{1-\varepsilon}$	C_{Geq} / C_{GO}	C_G / C_{GO}	Z / u_p
3,844	2,87	3,82	0,0398	1,330	1,676	0,793	0,8940	0,0471
3,844	2,87	3,82	0,0398	1,330	1,676	0,793	0,8790	0,0872
3,844	2,87	3,82	0,0398	1,330	1,676	0,793	0,8500	0,1169
3,844	2,87	3,82	0,0398	1,330	1,676	0,793	0,8240	0,2370
2,949	3,98	4,84	0,0479	1,230	1,648	0,745	0,8970	0,0326
2,949	3,98	4,84	0,0479	1,230	1,648	0,745	0,8460	0,0628
2,949	3,98	4,84	0,0479	1,230	1,648	0,745	0,8390	0,0829
2,949	3,98	4,84	0,0479	1,230	1,648	0,745	0,7850	0,1721
2,949	3,98	4,84	0,0479	1,230	1,648	0,745	0,7669	0,3270
3,114	3,32	4,24	0,0472	1,280	1,691	0,753	0,8890	0,0391
3,114	3,32	4,24	0,0472	1,280	1,691	0,753	0,8540	0,0753
3,114	3,32	4,24	0,0472	1,280	1,691	0,753	0,8230	0,0993
3,114	3,32	4,24	0,0472	1,280	1,691	0,753	0,8010	0,2063
3,480	4,17	4,95	0,0392	1,190	1,531	0,777	0,9100	0,0311
3,480	4,17	4,95	0,0392	1,190	1,531	0,777	0,8810	0,0599
3,480	4,17	4,95	0,0392	1,190	1,531	0,777	0,8550	0,0791
3,480	4,17	4,95	0,0392	1,190	1,531	0,777	0,8240	0,1642

TABLEAU N° 8

ADSORPTION DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE

Résultats expérimentaux $(D_p)_m = 0,0562 \text{ cm.}$

(suite)

B	u_p	ϵu_G	$(1-\epsilon)$	$\epsilon u_G/u_p$	$\frac{\epsilon u_G/u_p}{K\rho_p(1-\epsilon)} +$	C_{Geq}/C_{G0}	C_G/C_{G0}	Z/u_p
3,580	5,32	6,03	0,0364	1,135	1,452	0,781	0,9140	0,0244
3,580	5,32	6,03	0,0364	1,135	1,452	0,781	0,8820	0,0469
3,580	5,32	6,03	0,0364	1,135	1,452	0,781	0,8770	0,0620
3,580	5,32	6,03	0,0364	1,135	1,452	0,781	0,8430	0,1287
3,580	5,32	6,03	0,0364	1,135	1,452	0,781	0,8106	0,2440
3,705	4,48	5,30	0,0367	1,182	1,501	0,787	0,9030	0,0290
3,705	4,48	5,30	0,0367	1,182	1,501	0,787	0,8900	0,0557
3,705	4,48	5,30	0,0367	1,182	1,501	0,787	0,8720	0,0736
3,705	4,48	5,30	0,0367	1,182	1,501	0,787	0,8330	0,1529
3,705	4,48	5,30	0,0367	1,182	1,501	0,787	0,8100	0,2900
3,536	1,01	1,99	0,0643	1,977	2,529	0,778	0,8820	0,0692
3,536	1,01	1,99	0,0643	1,977	2,529	0,778	0,8380	0,1286
5,679	1,31	2,47	0,0380	1,880	2,211	0,850	0,9330	0,0532
5,679	1,31	2,47	0,0380	1,880	2,211	0,850	0,8990	0,0988
5,679	1,31	2,47	0,0380	1,880	2,211	0,850	0,8580	0,1810

TABLEAU N° 9

ADSORPTION DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE

Résultats expérimentaux (D_p) = 0,0414 cm.

B	u_p	ϵu_G	$(1-\epsilon)$	$\epsilon u_G/u_p$	$\frac{\epsilon u_G/u_p}{K\rho_p(1-\epsilon)} +$	C_{Geq}/C_{GO}	C_G/C_{GO}	Z/u_p
2,121	2,50	3,09	0,0688	1,235	1,817	0,669	0,814	0,028
2,121	2,50	3,09	0,0688	1,235	1,817	0,669	0,762	0,052
2,121	2,50	3,09	0,0688	1,235	1,817	0,669	0,720	0,096
3,414	2,44	3,07	0,0422	1,253	1,620	0,773	0,889	0,028
3,414	2,44	3,07	0,0422	1,253	1,620	0,773	0,865	0,053
3,414	2,44	3,07	0,0422	1,253	1,620	0,773	0,800	0,123
5,101	4,33	5,00	0,0260	1,153	1,379	0,831	0,938	0,030
5,101	4,33	5,00	0,0260	1,153	1,379	0,831	0,908	0,056
3,446	4,47	5,00	0,0373	1,120	1,445	0,775	0,885	0,029
3,446	4,47	5,00	0,0373	1,120	1,445	0,775	0,830	0,054
7,881	4,21	4,78	0,0166	1,135	1,179	0,888	0,946	0,031
7,881	4,21	4,78	0,0166	1,135	1,179	0,888	0,930	0,058

TABLEAU N° 10

ADSORPTION DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE

Résultats expérimentaux ($D_{pm} = 0,022 \text{ cm.}$)

B	u_p	ϵu_G	$(1-\epsilon)$	$\epsilon u_G/u_p$	$\frac{\epsilon u_G/u_p}{K_p} + (1-\epsilon)$	C_{Geq}/C_{GO}	C_G/C_{GO}	Z/u_p
3,764	3,03	3,64	0,0367	1,201	1,530	0,787	0,848	0,0231
3,764	3,03	3,64	0,0367	1,201	1,530	0,787	0,819	0,0429
4,596	2,74	3,29	0,0299	1,195	1,455	0,821	0,871	0,0255
4,596	2,74	3,29	0,0299	1,195	1,455	0,821	0,849	0,0473
4,478	4,38	5,08	0,0298	1,160	1,419	0,817	0,901	0,0159
4,478	4,38	5,08	0,0298	1,160	1,419	0,817	0,855	0,0297
3,470	5,10	5,81	0,0377	1,140	1,468	0,776	0,862	0,0137
3,470	5,10	5,81	0,0377	1,140	1,468	0,776	0,827	0,0274
6,379	4,54	5,05	0,0200	1,110	1,284	0,864	0,928	0,0154
6,379	4,54	5,05	0,0200	1,110	1,284	0,864	0,896	0,0286
6,379	4,54	5,05	0,0200	1,110	1,284	0,864	0,881	0,0551
3,031	1,59	2,14	0,0508	1,340	1,782	0,751	0,786	0,0438
3,031	1,59	2,14	0,0508	1,340	1,782	0,751	0,767	0,0816
4,904	1,63	2,10	0,0301	1,285	1,547	0,830	0,860	0,0428
4,904	1,63	2,10	0,0301	1,285	1,547	0,830	0,846	0,0796
5,273	8,31	8,81	0,0231	1,060	1,261	0,839	0,945	0,0084
5,273	8,31	8,81	0,0231	1,060	1,261	0,839	0,892	0,0156

TABLEAU N° 11

DIFFUSIVITE EFFECTIVE DE L'OZONE DANS LE LIT TRANSPORTE

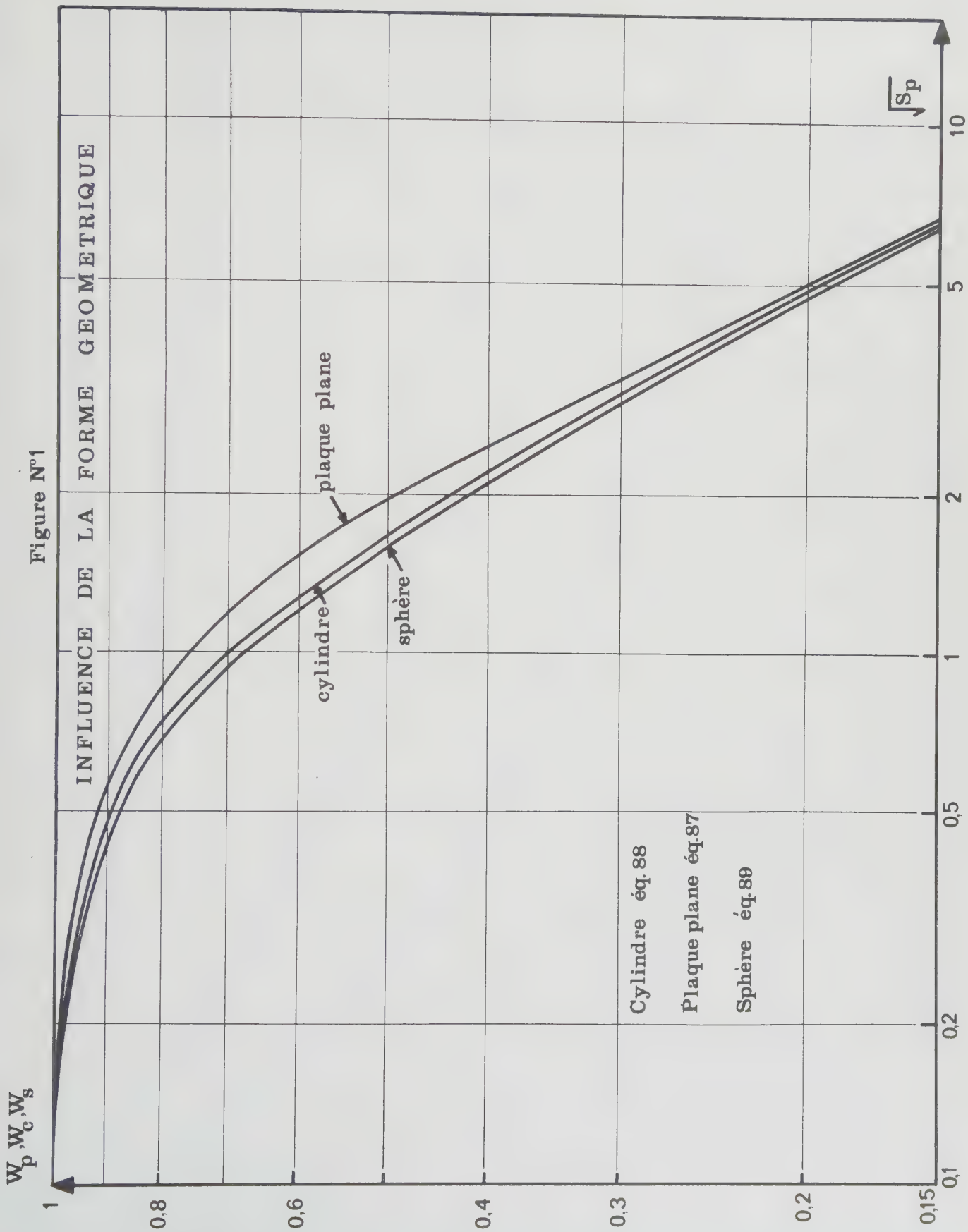
B	u_p	εu_G	$(1-\varepsilon)$	$(D_p)_m$	$D'_E \cdot 10^3$
3,844	2,87	3,82	0,0398	0,0560	0,3049
2,949	3,98	4,84	0,0479	0,0560	0,2542
3,114	3,32	4,24	0,0472	0,0560	0,3146
3,480	4,17	4,95	0,0392	0,0560	0,2679
3,580	5,32	6,03	0,0364	0,0560	0,2535
3,705	4,48	5,30	0,0367	0,0560	0,2493
3,536	1,01	1,99	0,0643	0,0560	0,3130
5,679	1,31	2,47	0,0380	0,0560	0,3361
3,764	3,03	3,64	0,0367	0,0220	0,3367
4,596	2,75	3,29	0,0299	0,0220	0,3229
4,478	4,38	5,08	0,0298	0,0220	0,3050
3,470	5,10	5,81	0,0377	0,0220	0,2851
6,379	4,54	5,05	0,0200	0,0220	0,3047
3,031	1,59	2,14	0,0508	0,0220	0,3191
4,904	1,63	2,10	0,0301	0,0220	0,2885
5,273	8,31	8,81	0,0231	0,0220	0,2899
2,121	2,50	3,09	0,0688	0,0414	0,2885
3,414	2,44	3,07	0,0422	0,0414	0,2976
5,101	4,33	5,00	0,0260	0,0414	0,3121
3,446	4,47	5,00	0,0373	0,0414	0,2531
7,881	4,21	4,78	0,0166	0,0414	0,2767

TABLEAU N° 12

DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE

Résultats expérimentaux

Z	ϵu_G	u_P	$\epsilon u_G +$ $+u_P K \rho_P (1-\epsilon)$	$(1-\epsilon)$	C_G/C_{GO}	k expérim.
30	3,52	3,03	4,480	0,0367	0,960	18,7
59	3,52	3,03	4,480	0,0367	0,930	
89	3,52	3,03	4,480	0,0367	0,875	
20	1,96	1,59	2,990	0,0750	0,907	15,7
50	1,96	1,59	2,990	0,0750	0,830	
79	1,96	1,59	2,990	0,0750	0,745	
109	1,96	1,59	2,990	0,0750	0,618	
20	1,89	1,61	2,697	0,0508	0,961	16,7
50	1,89	1,61	2,697	0,0508	0,881	
79	1,89	1,61	2,697	0,0508	0,785	
109	1,89	1,61	2,697	0,0508	0,735	
20	2,02	1,68	2,400	0,0295	0,967	17,7
50	2,02	1,68	2,400	0,0295	0,895	
79	2,02	1,68	2,400	0,0295	0,872	
109	2,02	1,68	2,400	0,0295	0,785	



C_G/C_{G0}

Figure N°2

INFLUENCE DE LA FORME GEOMETRIQUE

$B=4,0$

$B=1,0$

$B=0,5$

+ Cylindre infini
eq.93

▲ Plaque plane infinie
eq.92

● Sphère
eq.94

$\sqrt{T'} = a_v \sqrt{D'_E t}$

0,15

0,2

0,4

0,6

0,8

▲

INFLUENCE DE LA DISPERSION GRANULOMETRIQUE (deux fractions volumiques 50% de 0,02 et 50% de 0,04 cm.)

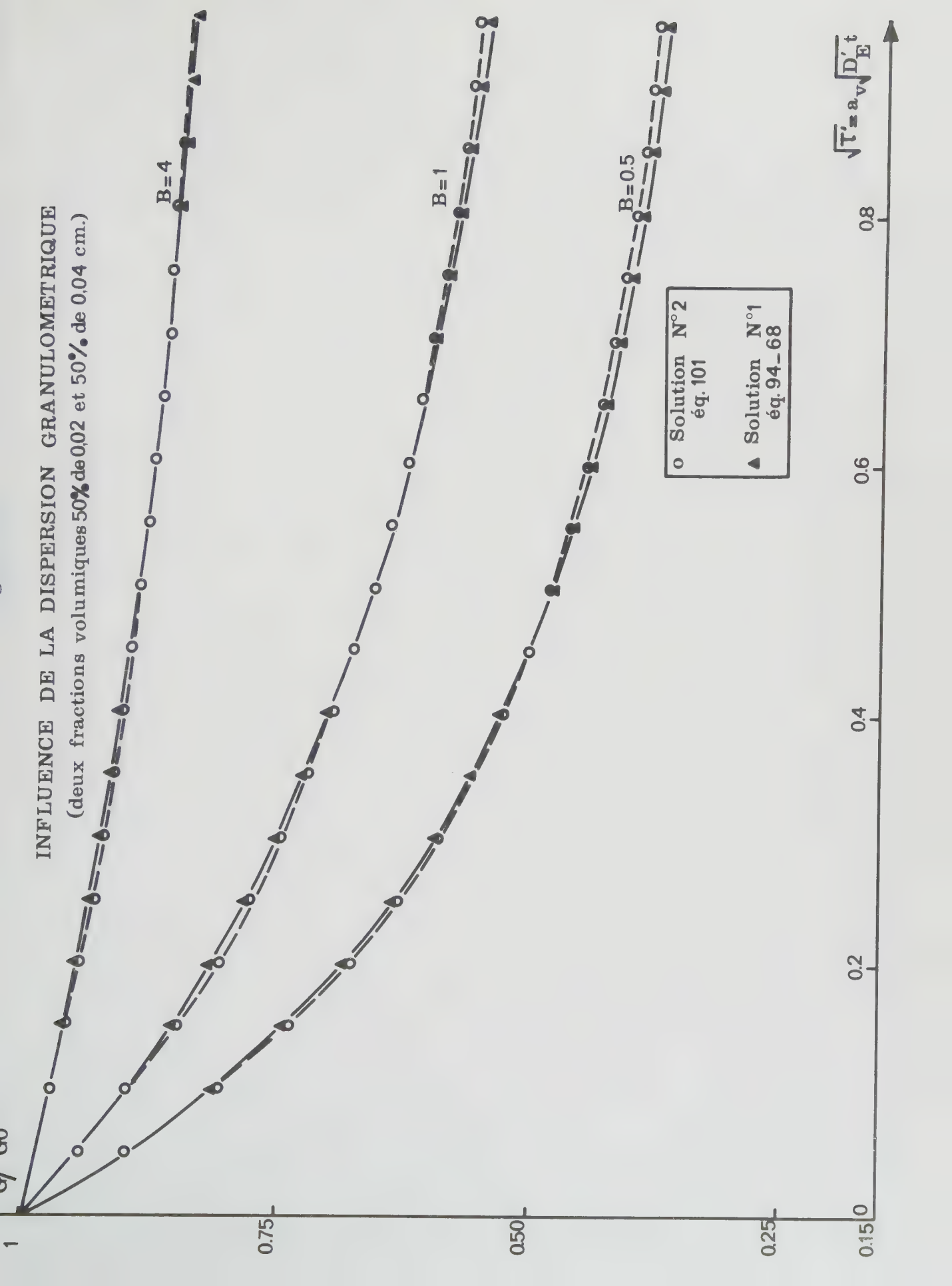


Figure N°4

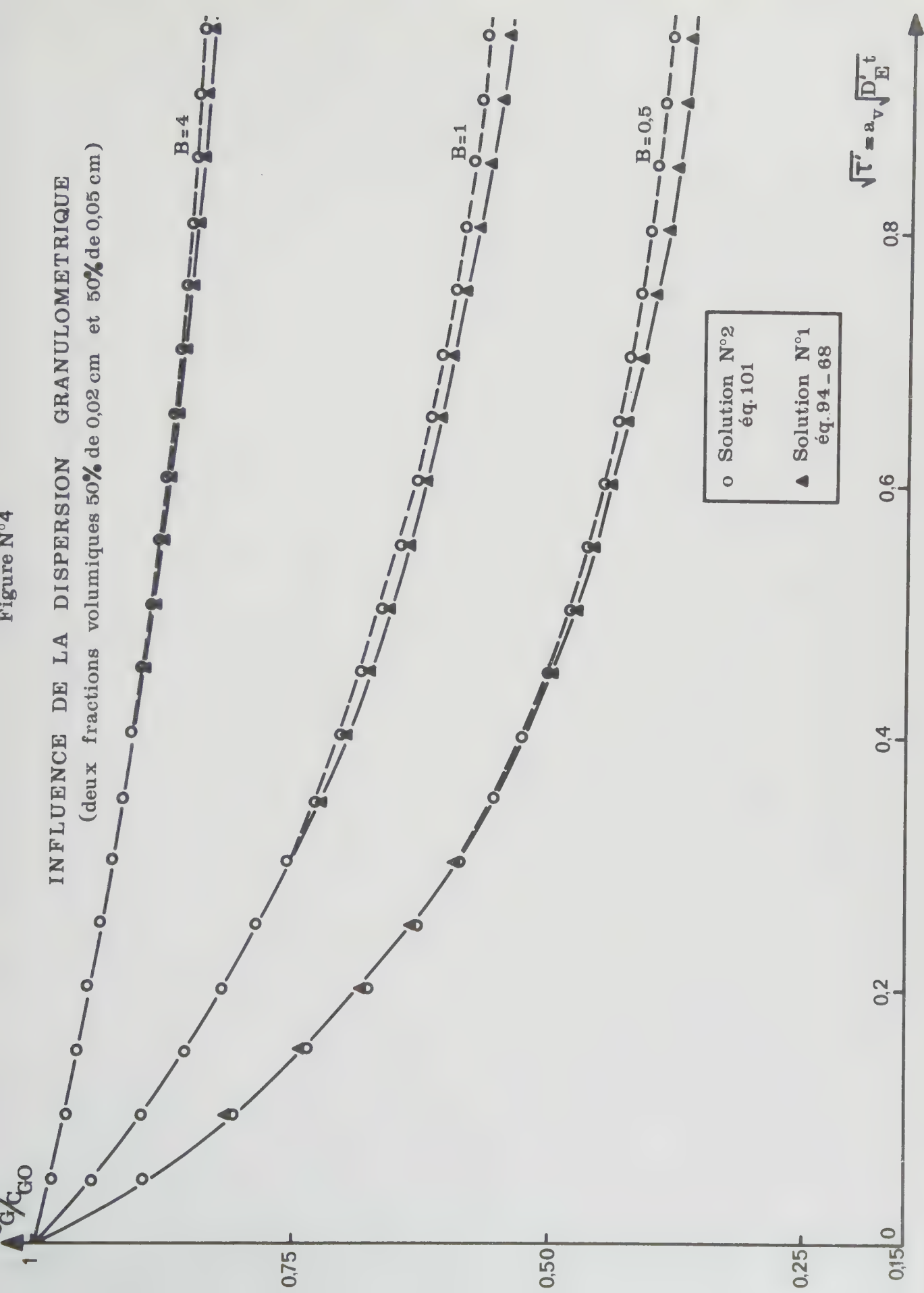


Figure N°5

EQUATION CINETIQUE - BAC AGITE ET LIT TRANSPORTE

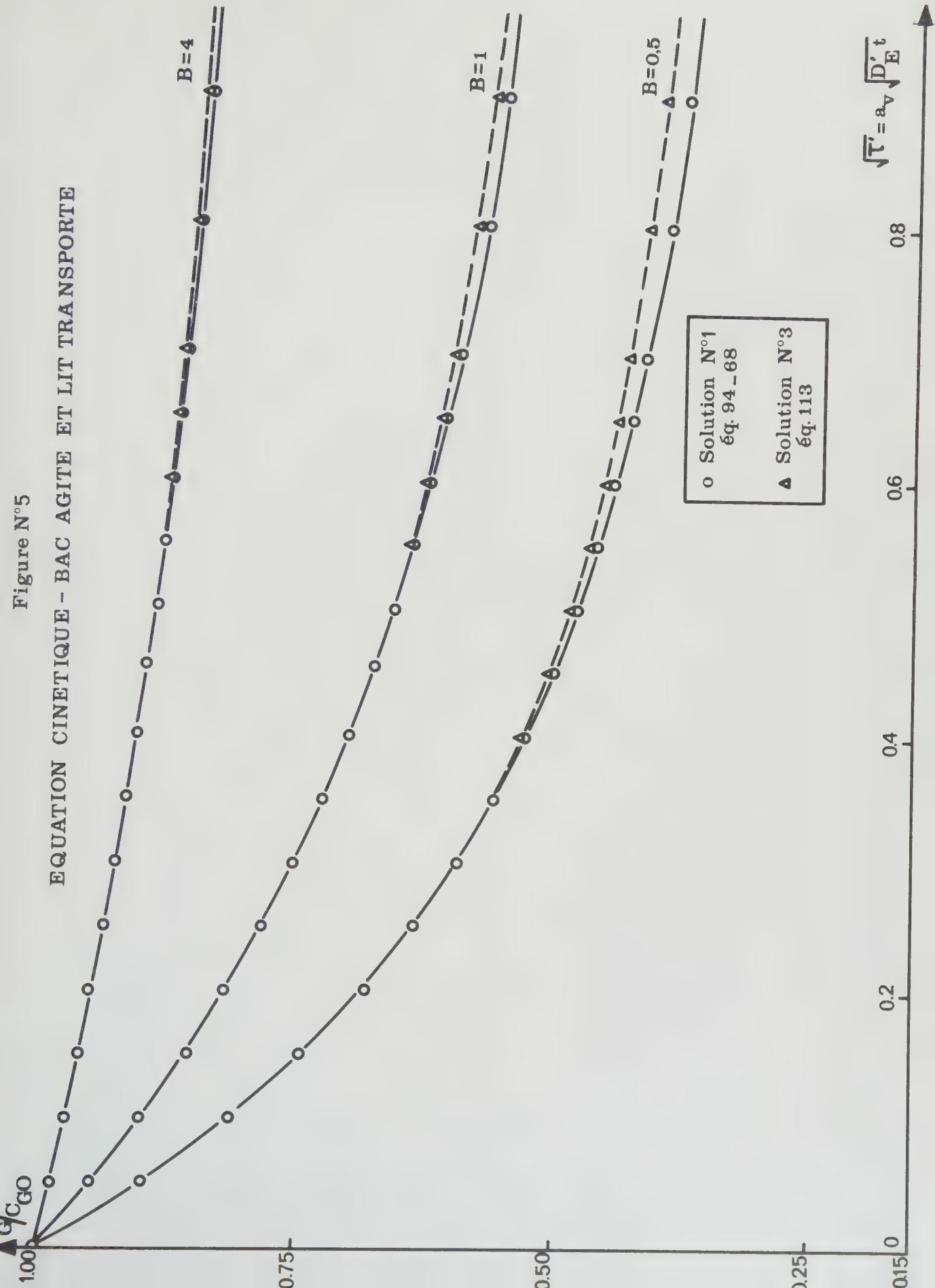


FIGURE N°8

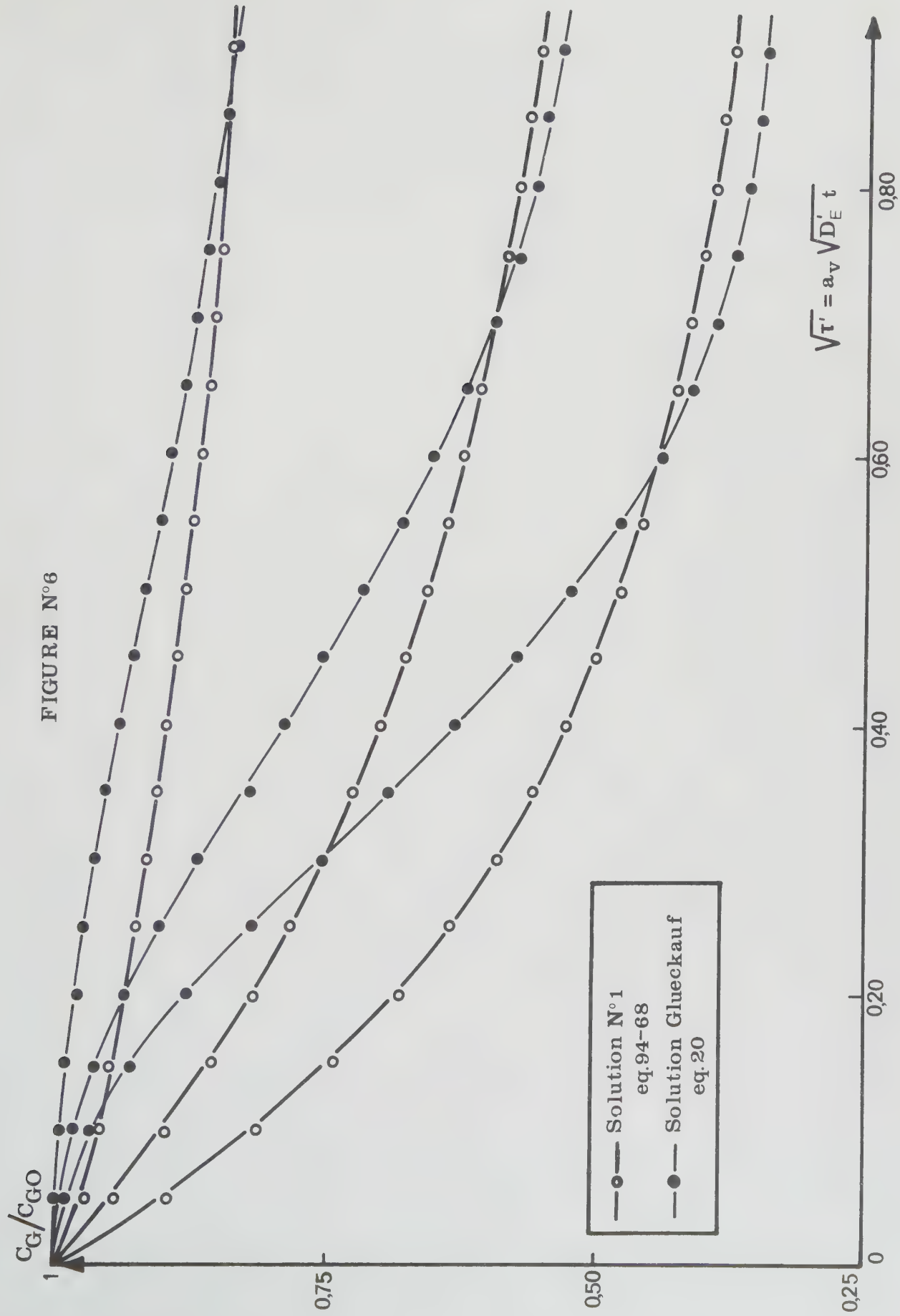
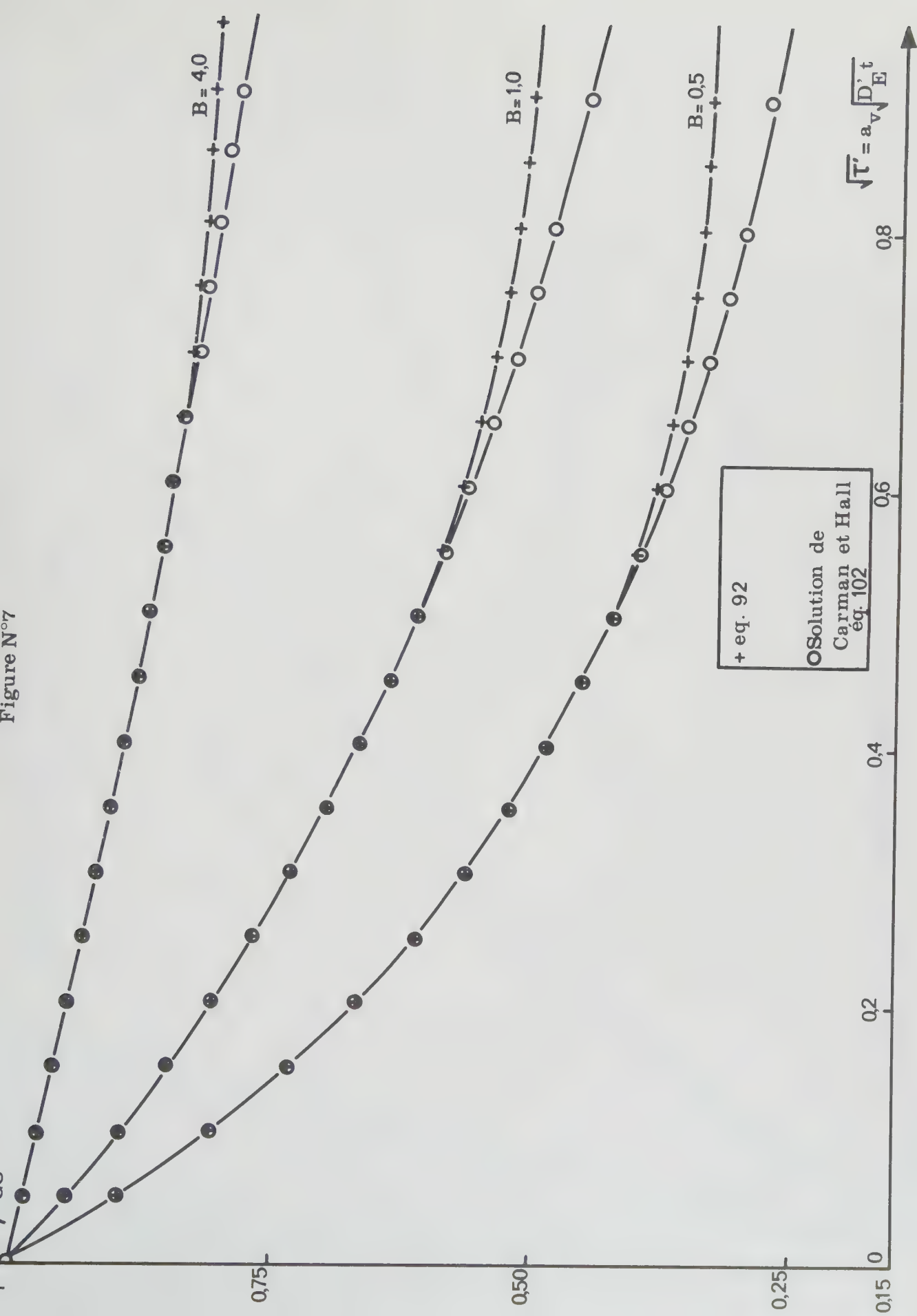
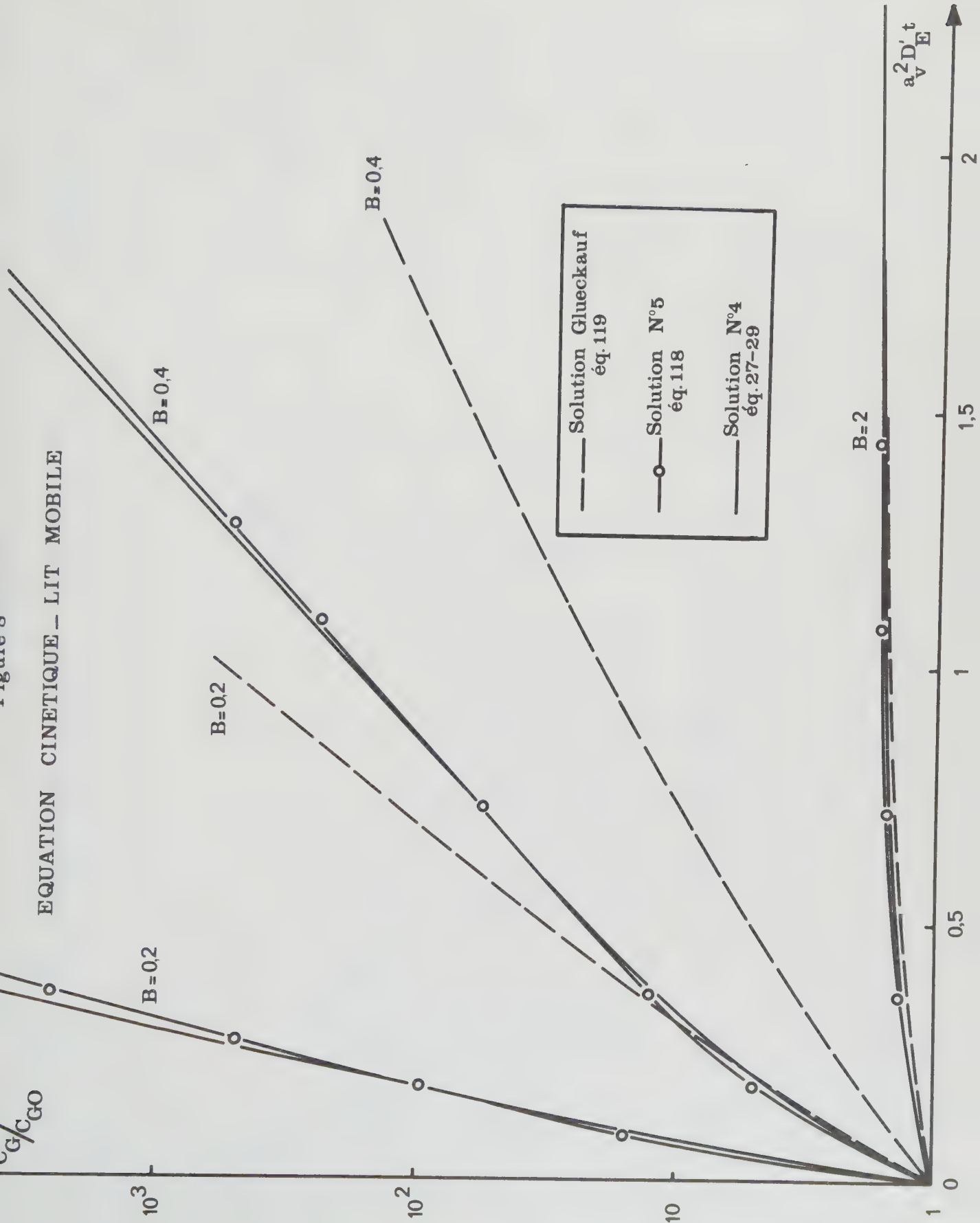
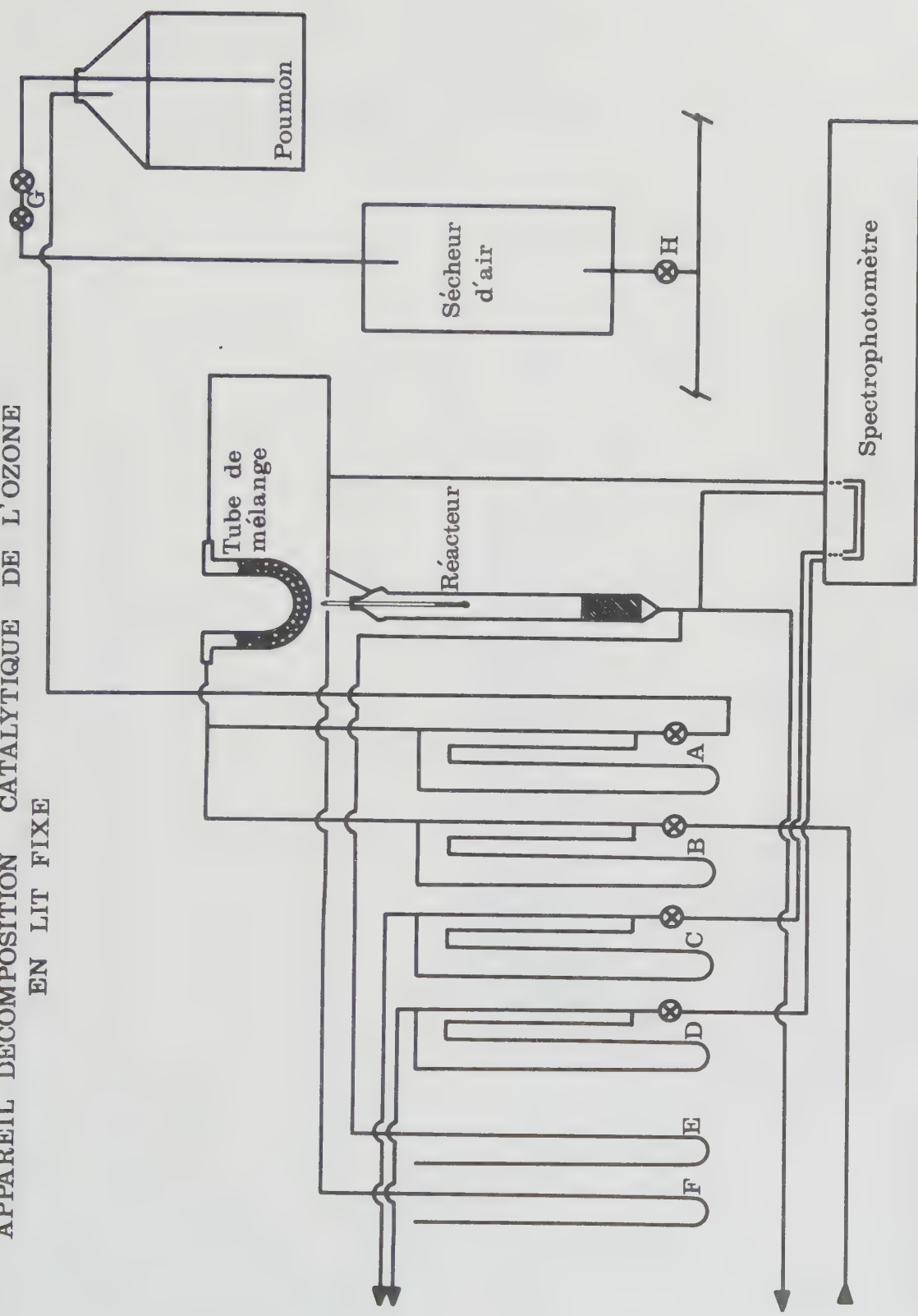


Figure N°7





APPAREIL DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'OZONE EN LIT FIXE



A = Débit d'air

E, F = Pression échantillons

B = Débit d'ozone

G = Détendeurs en série

C, D = Débits échantillons

H = Air comprimé

Figure N°10

APPAREIL ADSORPTION EN LIT FIXE

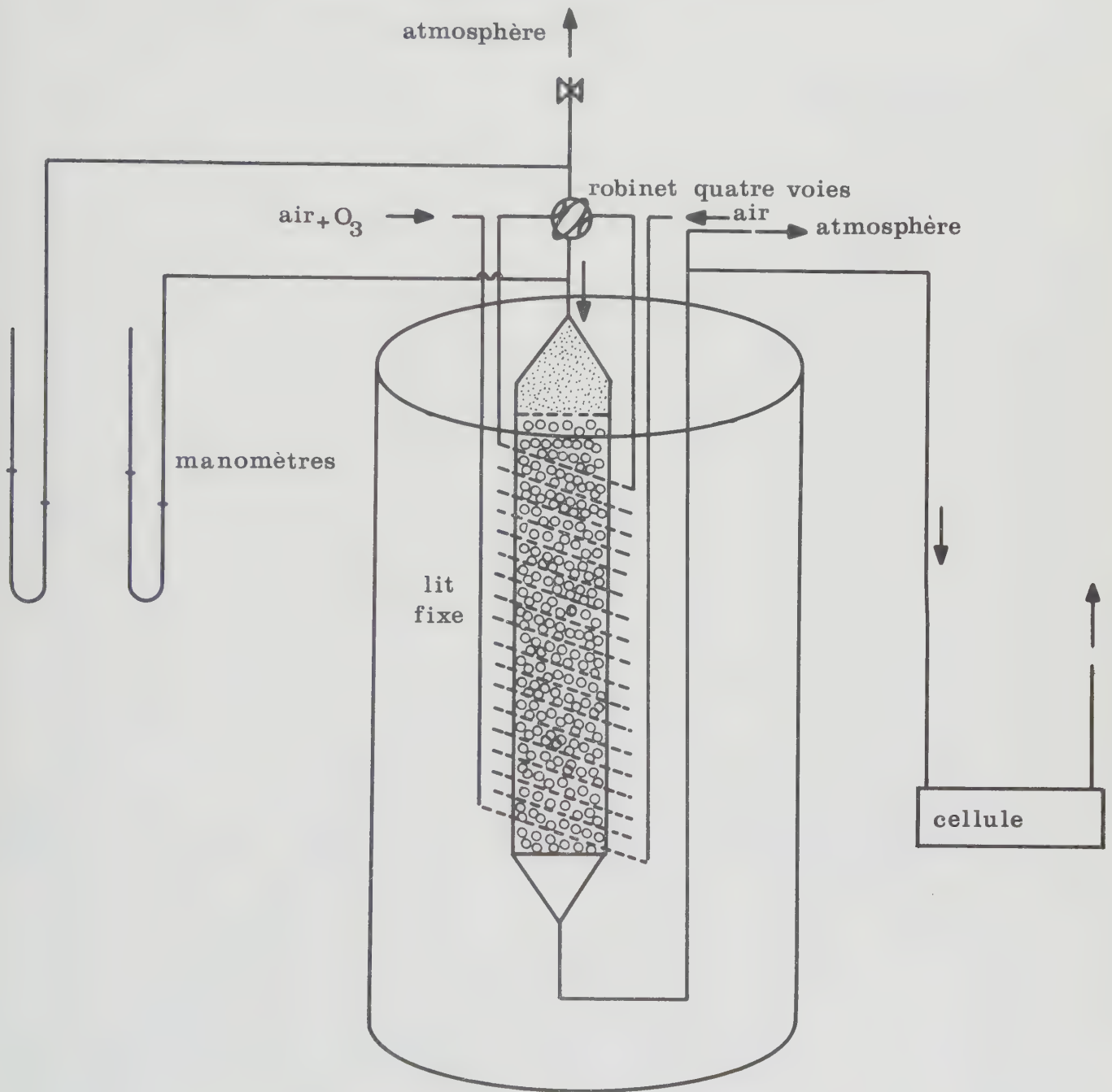


Figure 11

ETALONNAGE SPECTROPHOTOMETRE

longueur d'onde 2535 Å

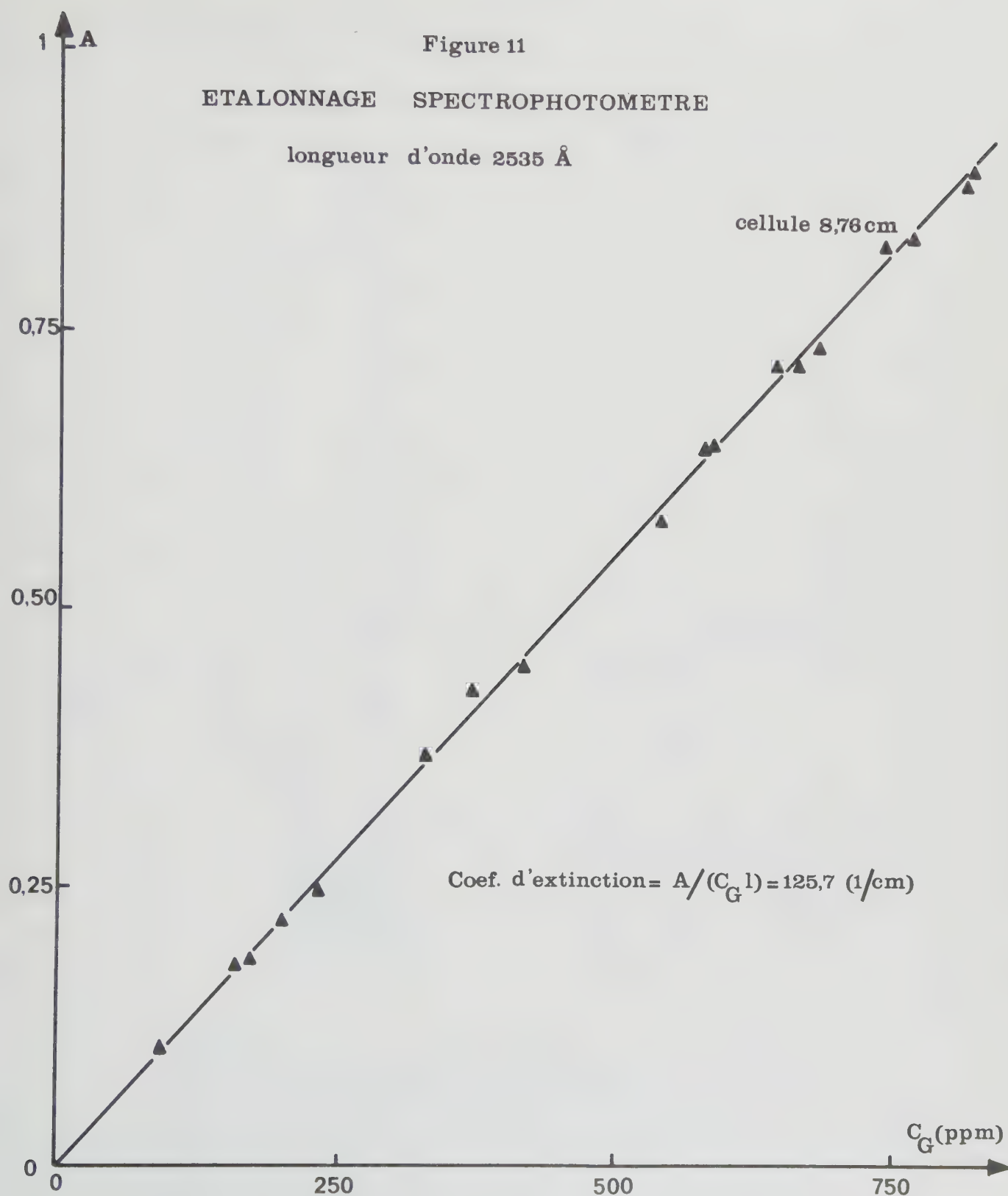
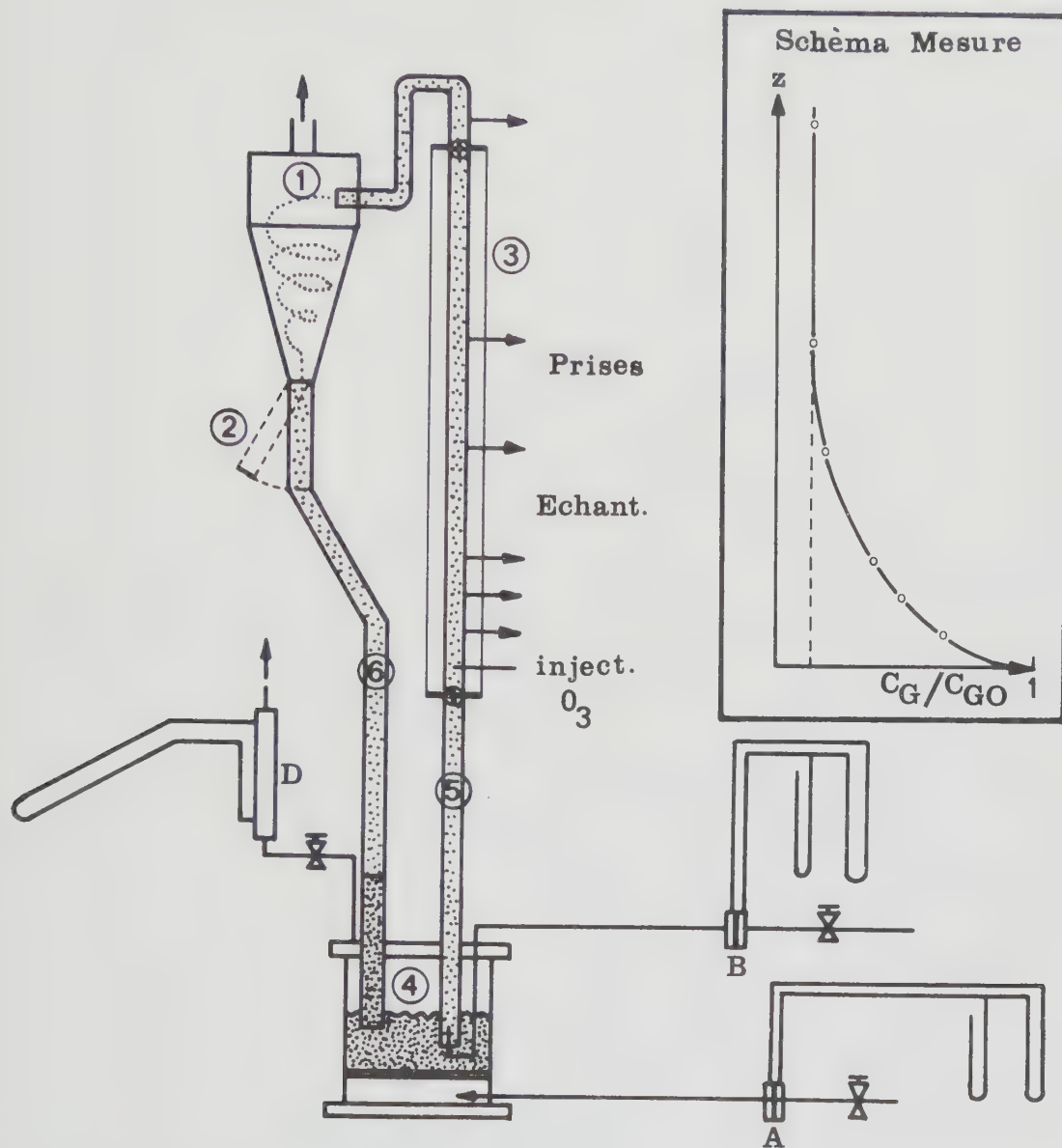


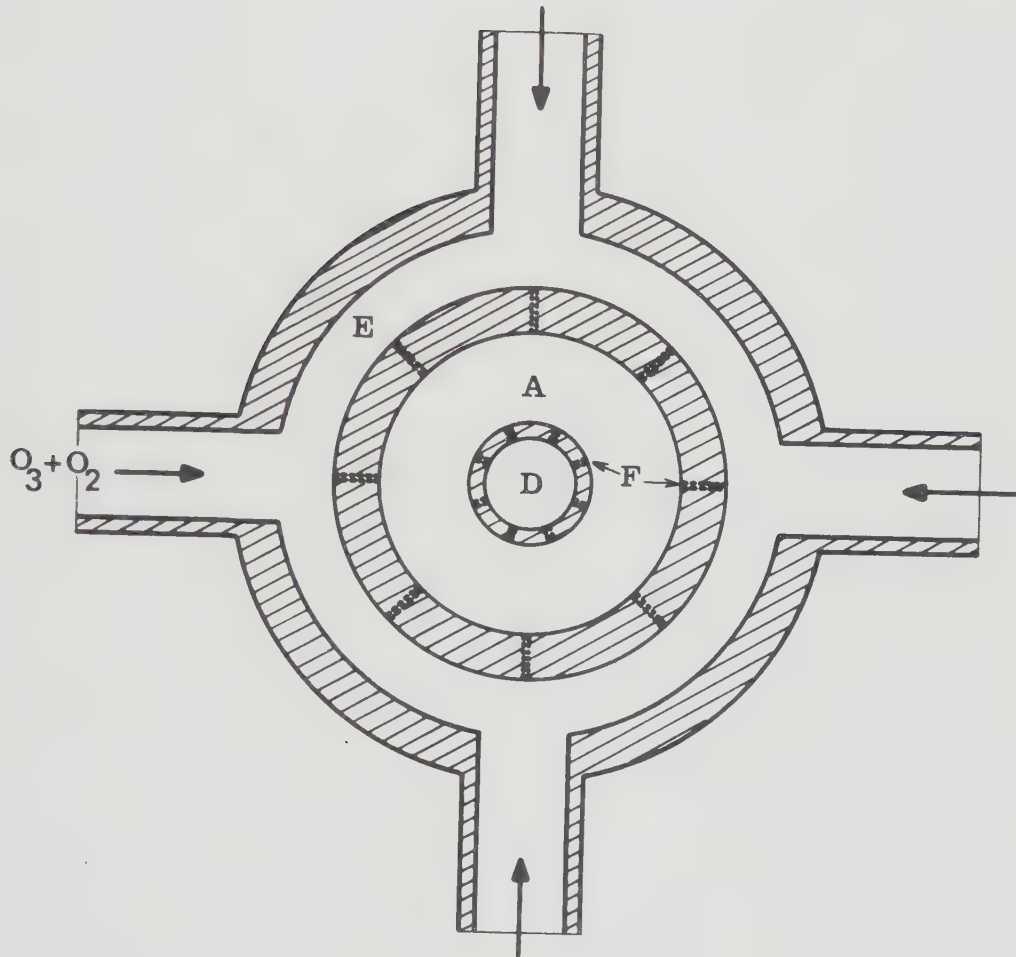
FIGURE N° 12

APPAREIL ADSORPTION DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE



- 1 cyclone
- 2 vanne pour mesurer le débit de solide
- 3 vannes pour mesurer la concentration de solide
- 4 bac
- 5 tube de transport
- 6 tube de retour

Figure N°13
SYSTEME JETS GAZEUX



A tube de transport
D distributeur central
E distributeur périphérique
F orifices 5/10 mm

Echelle 2:1

FIGURE N°14
DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES
PARTICULES DE SILICAGEL
[% en nombre]

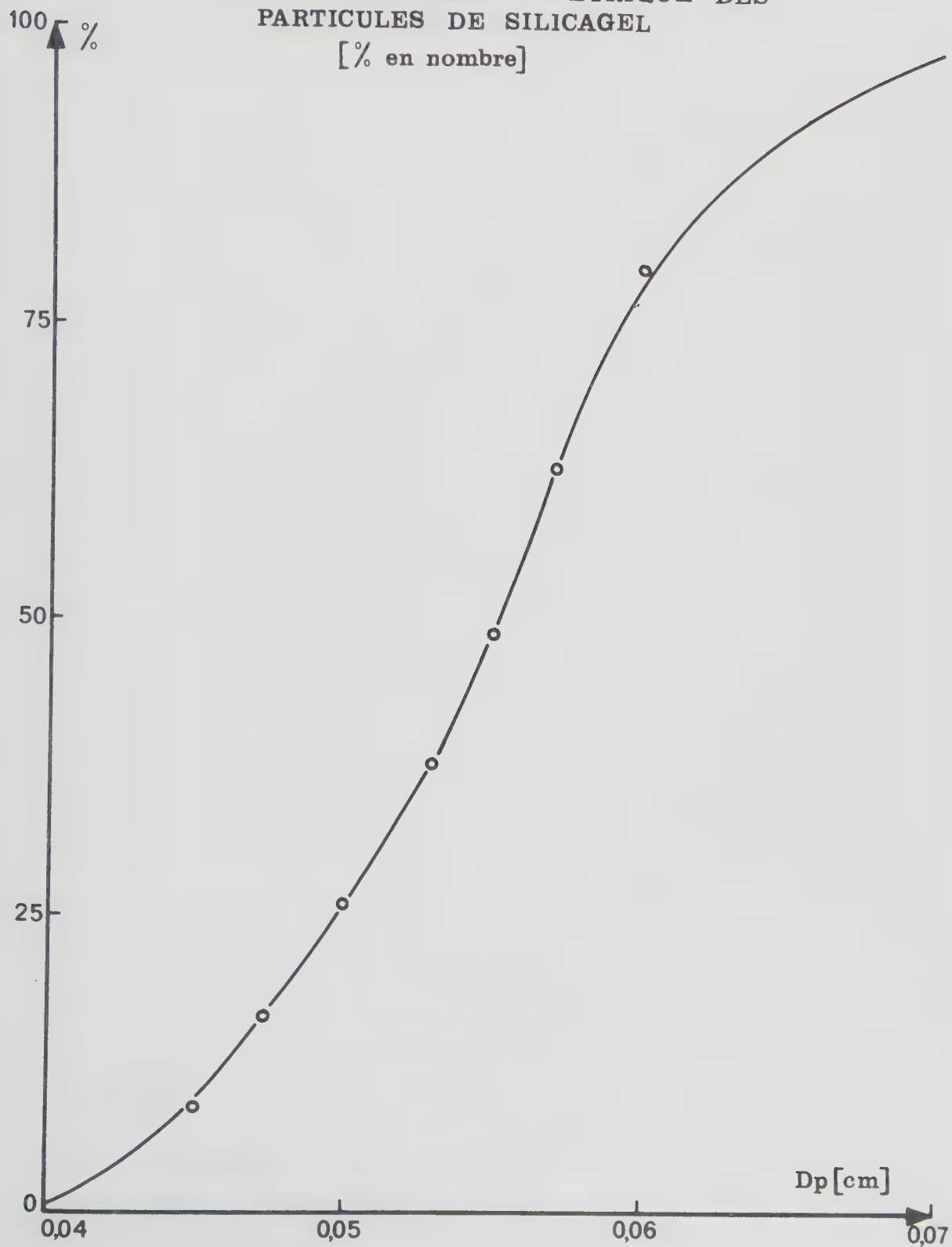


FIGURE N°15
DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES
PARTICULES DE SILICAGEL
(% en nombre)

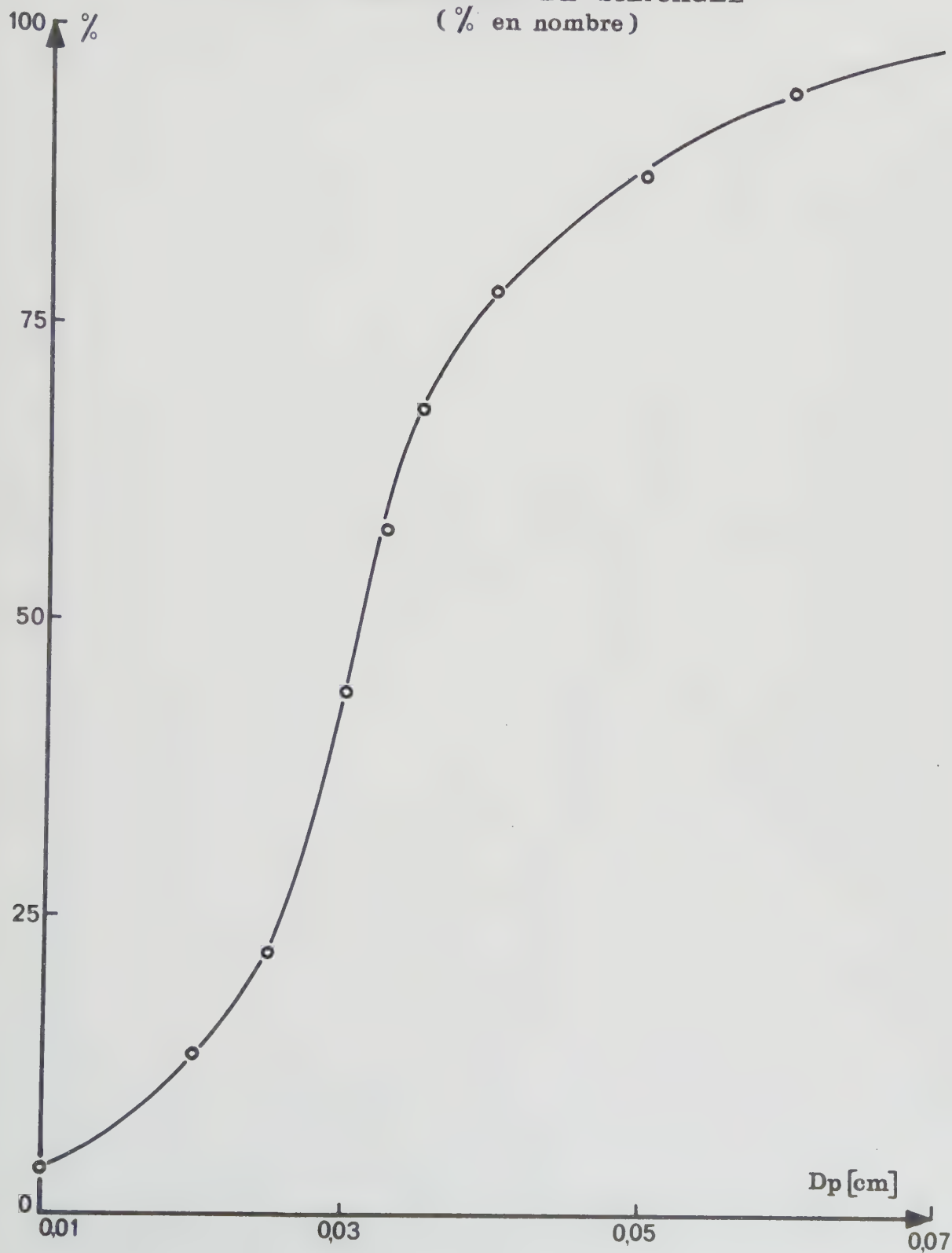
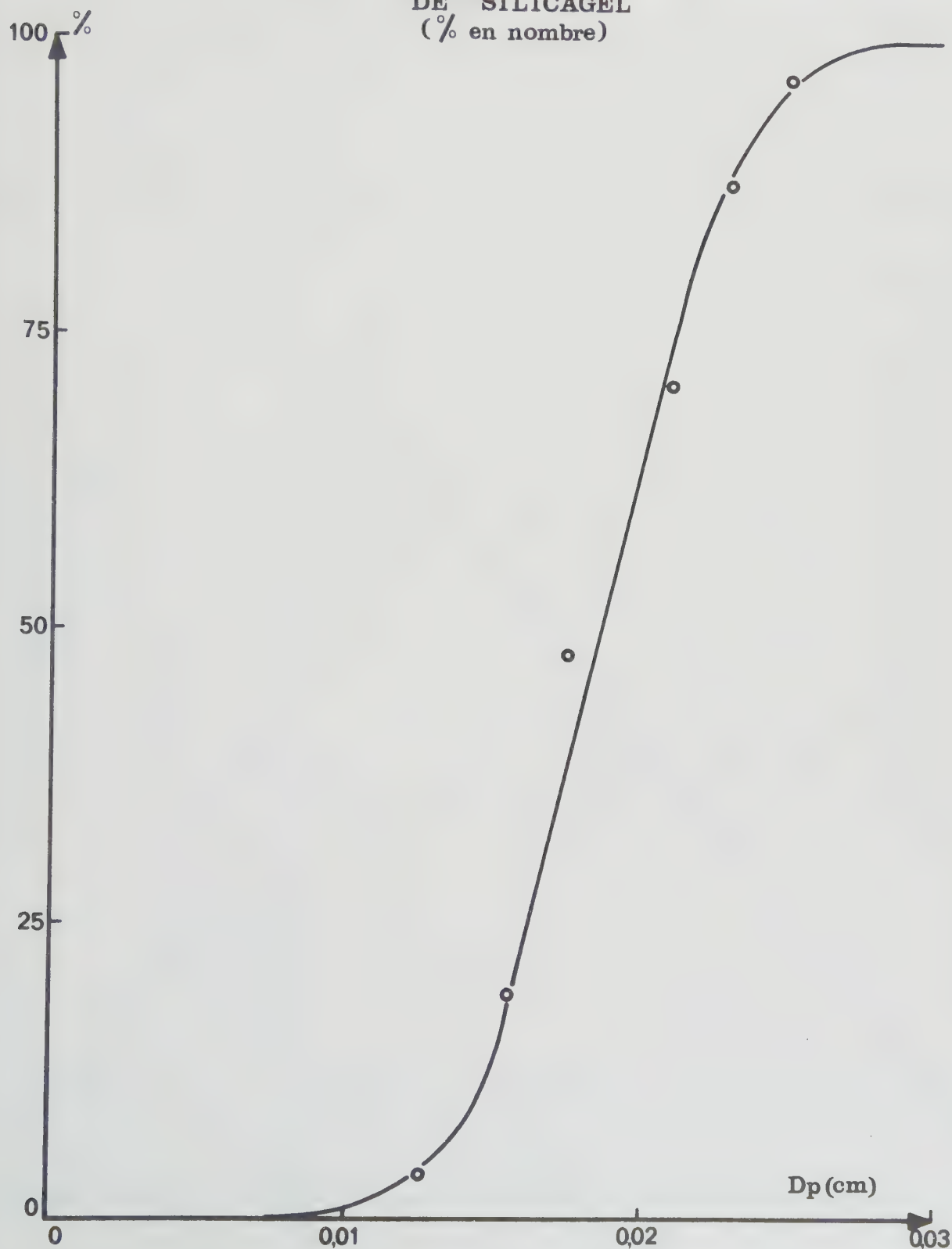


FIGURE N° 16

DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES PARTICULES
DE SILICAGEL
(% en nombre)



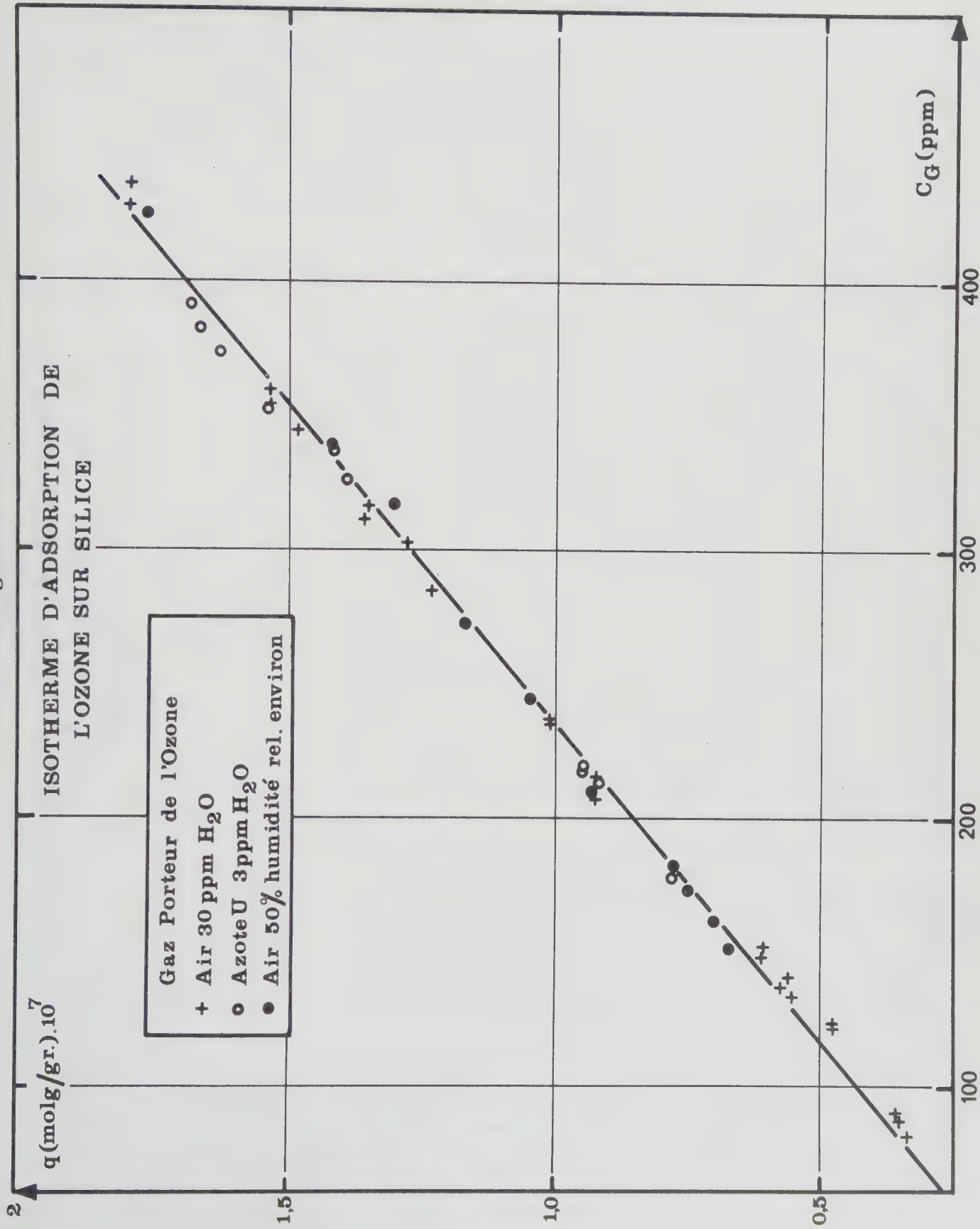


FIGURE N°18
CINETIQUE D'ADSORPTION DE L'OZONE SUR UN
SUPPORT POREUX
($Dp)_m = 0,1027 \text{ cm}$

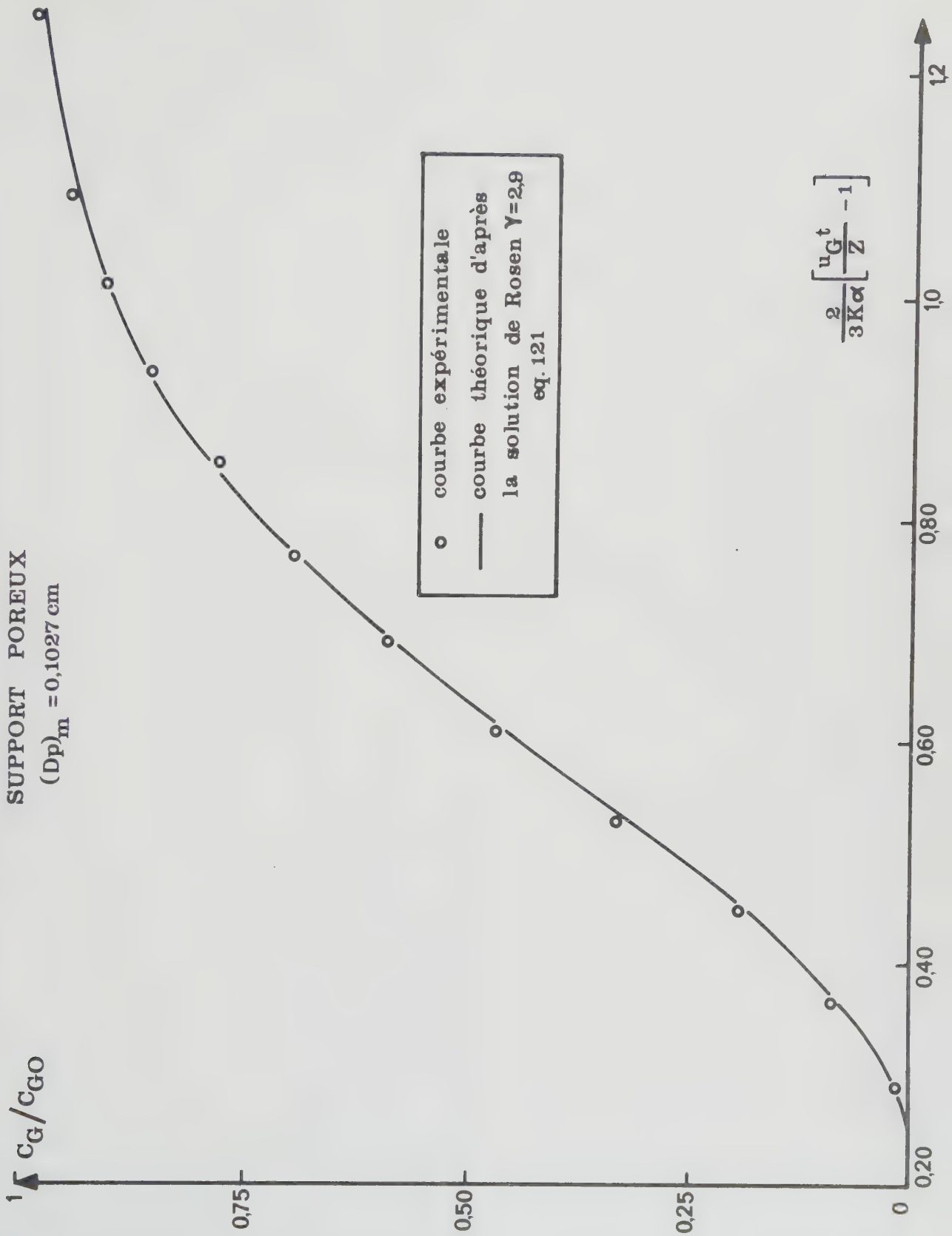


FIGURE N° 19

CINETIQUE D'ADSORPTION DE LOZONE SUR UN

SUPPORT POREUX

$[D_p]_m = 0,0562 \text{ cm}$

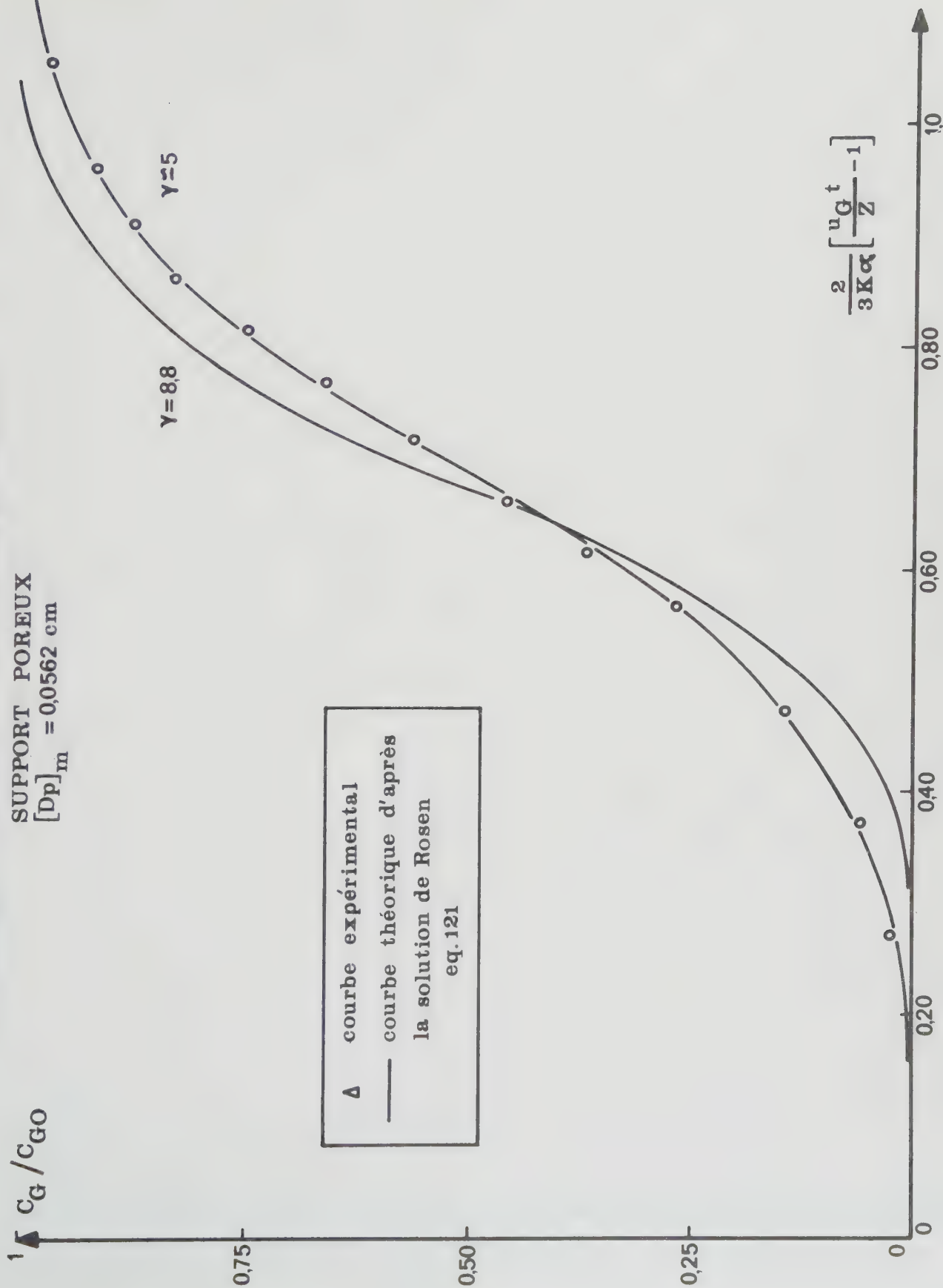


FIGURE N°20

CINETIQUE D'ADSORPTION DE L'OZONE SUR UN

SUPPORT POREUX

$$[D_p]_m = 0,02220 \text{ cm}$$

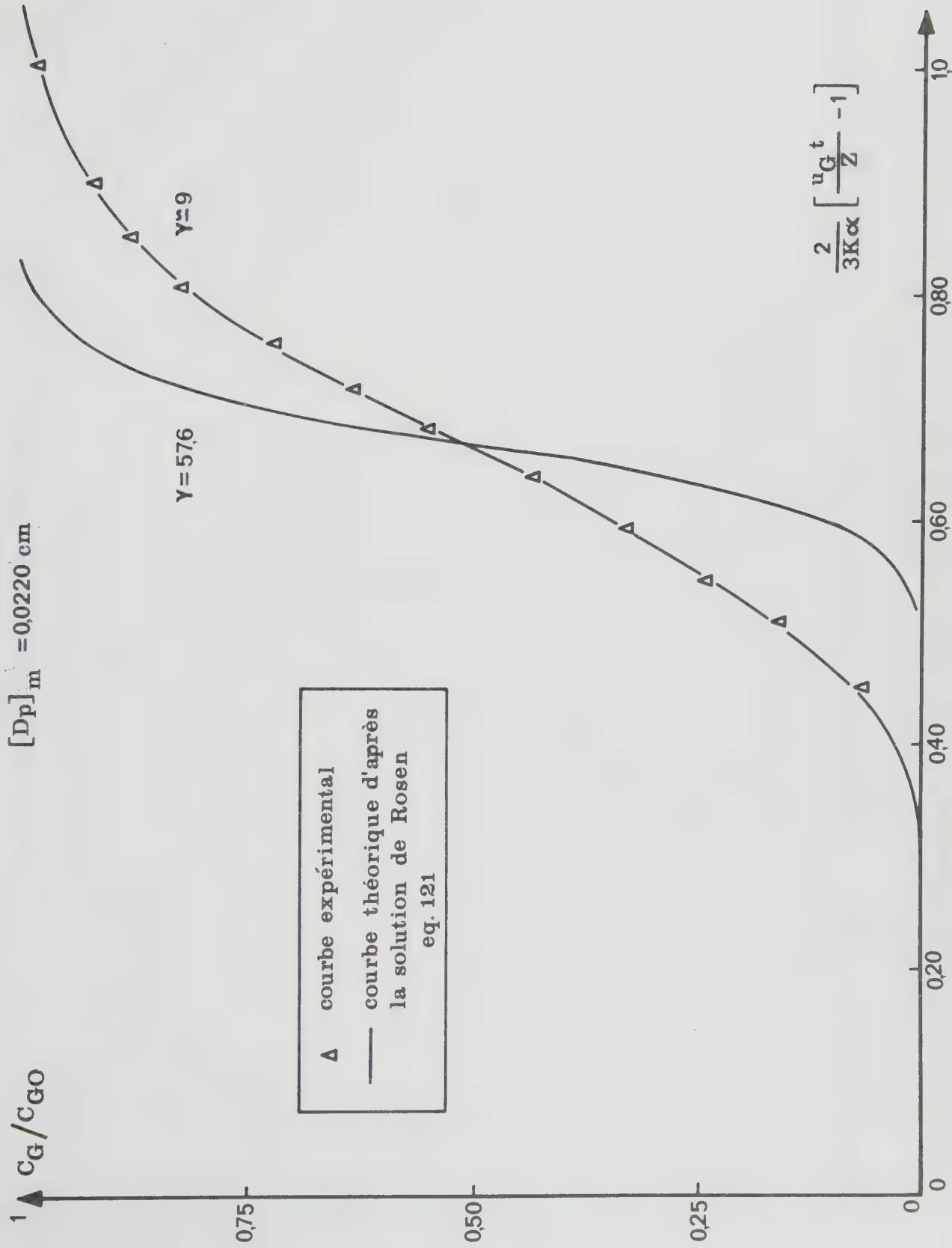
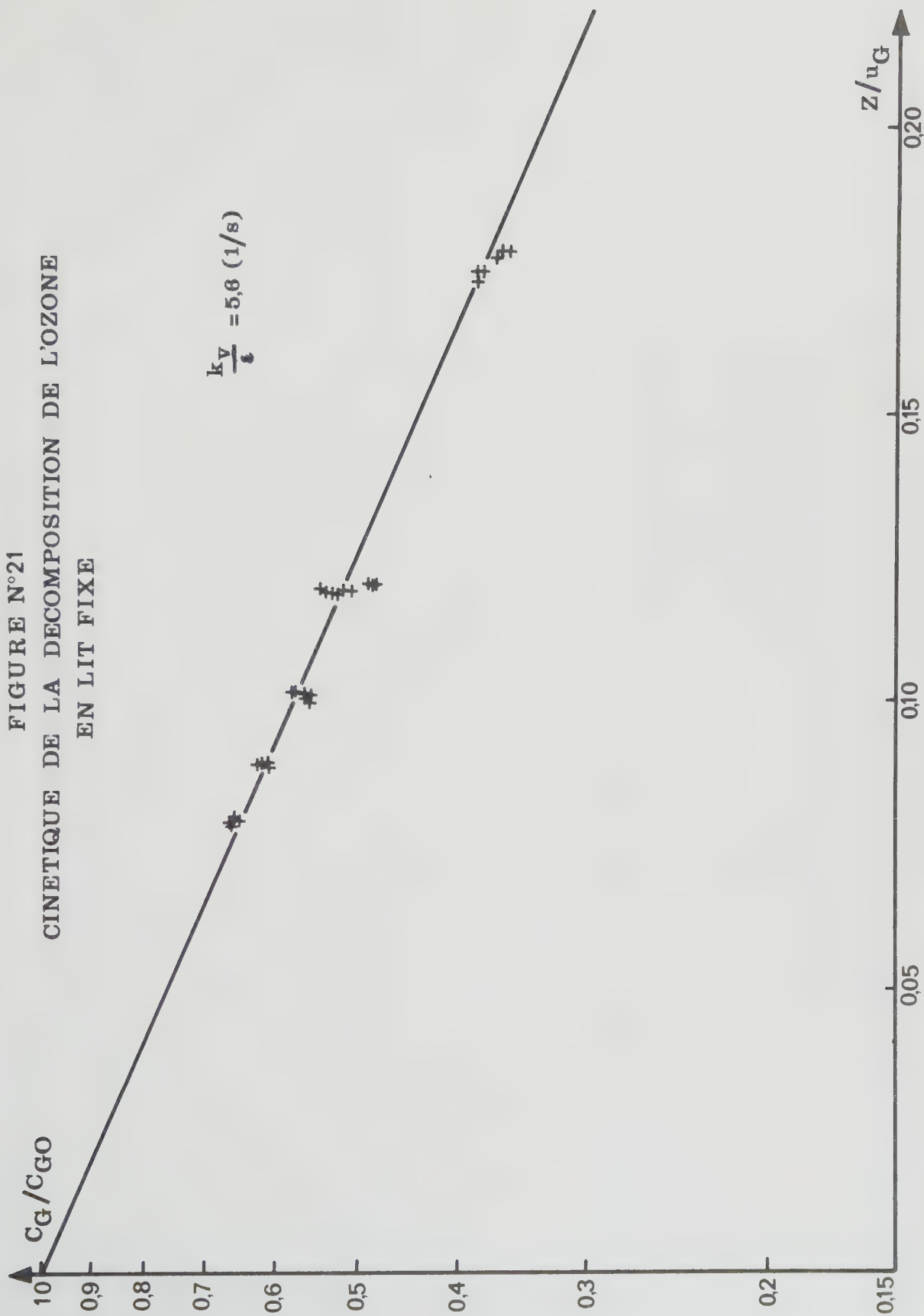


FIGURE N°21
CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'OZONE
EN LIT FIXE



$\blacktriangle D'_E \times 10^3$
 FIGURE N°22
 DIFFUSIVITE EFFECTIVE DANS LE LIT TRANSPORTE

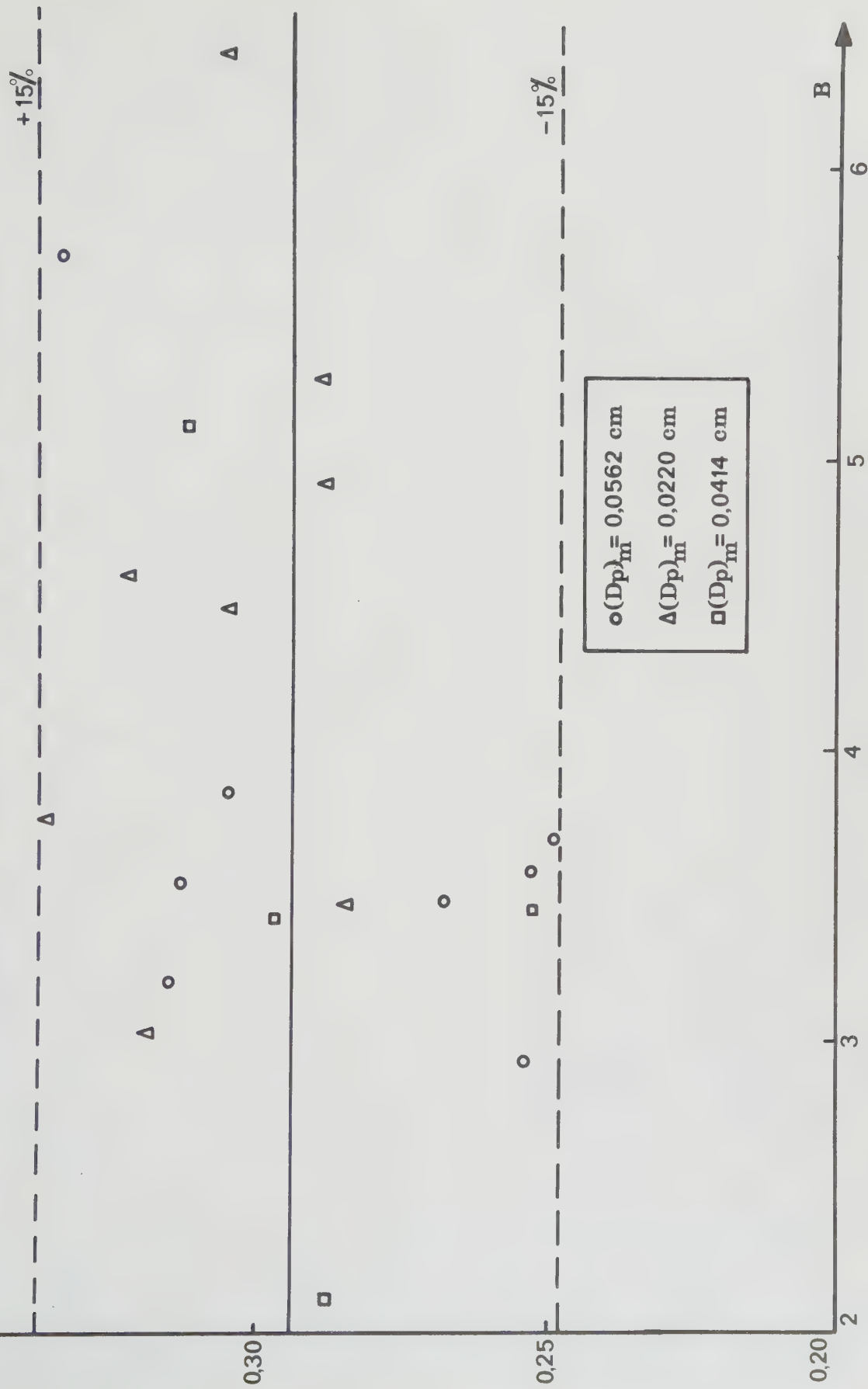
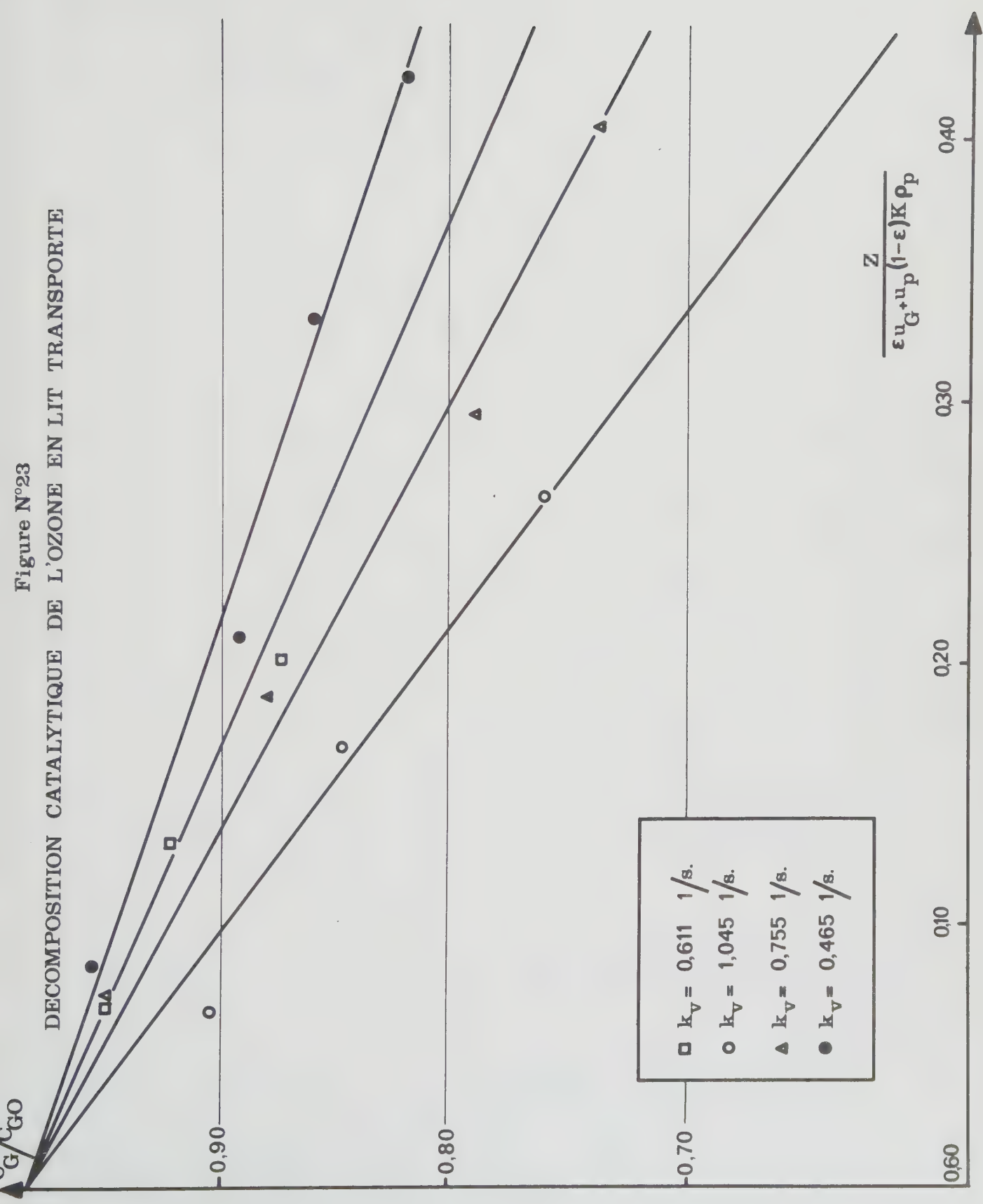


Figure N°23

DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'OZONE EN LIT TRANSPORTE



NOM DE L'ETUDIANT : DE LASA Hugo

Nature de la thèse : Docteur Ingénieur

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

Nancy, le

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Helluy'.

J. R. HELLUY

